FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

131. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Vertriebsvertretungen im Ausland:

Schweiz	— Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel
Frankreich	— Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris Ve
England, U.S.A. und übriges Ausland	— Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 131 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Freytag, Hans, Zur Kenntnis und Anwendung des Nachweises von Wasserstoffperoxyd mit Bleisulfid. Mit 1 Textabbildung 77

Rodewald, Bernhard, Die gleichzeitige polarographische Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in Lagermetallen. Mit 4 Textabbildungen 81

Gensch, Christa, und **Gerhard Jander,** Konduktometrische Untersuchungen an Amminkomplexsalzen. Mit 6 Textabbildungen 89

Neu, Richard, Die Unterscheidung von Metaphosphat gegenüber Orthophosphat und Pyrophosphat 102

Erler, Karl, Die Anwendung von konzentrierter Natriumbromidlösung in der analytischen Chemie. III. Nachweis und stufenphotometrische Bestimmung von Fluorid-Ionen 103

Erler, Karl, Die Anwendung von Harzaustauschern in der analytischen Chemie. II. Das Verhalten des Harzaustauschers Wofatit F gegen schwache organische Säuren. Mit 6 Textabbildungen 106

Castiglioni, Angelo, Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 113

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem II. Laboratorium der Ondal GmbH., Hünfeld.

Zur Kenntnis und Anwendung des Nachweises von Wasserstoffperoxyd mit Bleisulfid.

Von

Hans Freytag.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 18. Januar 1950.)

Der von F. Feigl[1] eingeführte Tüpfelnachweis von Wasserstoffperoxyd mittels PbS (Bildung von $PbSO_4$) mit einer Erfassungsgrenze von 0,04 γ und der Grenzkonzentration von 1 : 1250000 bewährt sich vorzüglich, seine Anwendbarkeit ist groß, weil der Reaktionsverlauf übersichtlich und eindeutig ist bei hoher Einfachheit der Ausführung. Er beruht auf einer Beobachtung von R. Kempf[2], dem es seinerzeit gelang, mit Sicherheit noch 0,5 γ Wasserstoffperoxyd festzustellen. Andere Nachweise, oft schwieriger in der Durchführung, sind keineswegs eindeutiger. Dies gilt vornehmlich von jenen, die von enzymatischen Reaktionen ausgehen oder die Wiederoxydation reduzierter Farbstoff-Formen ausnutzen.

Die Notwendigkeit, sich mit dem Wasserstoffperoxyd-Nachweis erneut zu beschäftigen, ergab sich einerseits aus Versuchen über den photographischen Effekt UV- oder sonnenbestrahlter Papiere, Hölzer und dergleichen (Photechie), bei denen die Bildung von Wasserstoffperoxyd oder Peroxyden überhaupt zu vermuten ist[3], sowie andererseits aus den Bemühungen, die Beladung von Oberflächen mit Wasserstoffperoxyd-Dämpfen oder -Flüssigkeiten und deren Verweilzeit auf ihnen exakt zu prüfen. Diese Beladung erfolgt zweckmäßig so, daß man die betreffende Oberfläche den Wasserstoffperoxyd-Dämpfen aussetzt, wobei Entfernung und Expositionsdauer variieren. Die Tatsache, daß man dies tun kann, erinnert allerdings an eine „Strahlung" und verführte früher (Literatur vgl. [3]) dazu, von einer dem Wasserstoffperoxyd eigentümlichen Strahlung zu sprechen. Man kann aber auch diese Erscheinungen mit R. E. Liesegang[4, 5] im Sinne von „Gasgestalten" deuten. Trotzdem aber glaubt man, einer komplizierteren Erklärung den Vorzug geben

[1] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1938.

[2] Kempf, R.: Diese Z. **89**, 90 (1932).

[3] Freytag, H.: Photograph. Korresp. **72**, 3 (1936).

[4] Liesegang, R. E.: Kolloid-Z. **100**, 65 (1942). — Vgl. hierzu H. Freytag, Kolloid-Z. **101**, 112 (1942).

[5] Hüttig, G. F.: Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse. Handb. d. Katalyse, Bd. 6 (1943), S. 531.

zu müssen, nämlich der Annahme, daß beim Zerfall der Wasserstoffperoxyd-Moleküle eine bei etwa 2000 Å befindliche Strahlung emittiert werden soll[6]. Man führt sogar an, Versuchsergebnisse erhalten zu haben, nach denen diese „Strahlung" magnetisch ablenkbar ist, verschiedene Stoffe, darunter auch Prismen, durchdringt, gebeugt werden kann und Fluorescenz-Schirme anregt[6]. Leider sind diese Ergebnisse im einzelnen noch nicht veröffentlicht worden, wie es ihrer Bedeutung zukäme[7]. Daß manche Substanzen bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Chemilumineszenz zeigen, ist natürlich bekannt und könnte im Falle unzureichender Versuchsmethodik Anlaß zu Irrtümern geben. Ebenso dürfte nicht übersehen werden, daß Wasserstoffperoxyd reduzierende Wirkung zu entfalten vermag. Dies dürfte wohl der Grund sein, weshalb es, je nach Eigenart der Photoschichten, in ihnen eine „latente Schwärzung" hervorruft[8]. Daher ist eine geeignete Photoschicht als ein *sehr empfindliches*, wenn vielleicht nicht ganz eindeutiges *Reagens* auf Wasserstoffperoxyd und Peroxyde anzusprechen, worauf ich erst unlängst wieder hinweisen konnte[9].

Es ist verständlich, daß sich bei Beladung von Oberflächen mit Wasserstoffperoxyd deren Struktureigentümlichkeit photographisch feststellen läßt, wie dies im Speziellen P. M. KRETSCHMER[6] für die menschliche Haut vorschlägt. Änderungen in der Adsorptionsfähigkeit der Haut gegenüber Wasserstoffperoxyd, vielleicht krankhaften Ursprungs, sind sicherlich von diagnostischem Interesse. Allerdings würde es sich empfehlen, die zu prüfenden Hautstellen mit Wasserstoffperoxyd zu bedampfen und nicht, wie KRETSCHMER vorschreibt, mit seiner Lösung zu bepinseln.

Versuchsteil.

1. Herstellung des Reagenspapiers: F. FEIGL[1] verwendete Filterpapier Nr. 601 von Schleicher & Schüll, das mit einer 0,05%igen Bleiacetatlösung getränkt und durch Anblasen mit Schwefelwasserstoff an der Oberfläche mit einer geringen Menge PbS versehen wird. Die Trocknung des Reagenspapiers erfolgt im Vakuumexsiccator.

In Anlehnung an dieses Verfahren wurde folgendermaßen gearbeitet: Da nicht jedes Filterpapier geeignet erscheint, eine große Gleichmäßigkeit in der Entwicklung und Haftung des PbS-Niederschlages zu gewährleisten, verglichen wir diesbezüglich verschiedene Sorten und fanden schließlich im Schleicher & Schüll-

[6] KRETSCHMER, P. M.: Medizin. Klinik **41**, Nr. 17 (1946).

[7] Herr P. M. KRETSCHMER teilte mir vor kurzem mit, eine solche Publikation seiner Versuche vorzubereiten.

[8] Bedingung hierfür ist die Adsorption an den Photoschichten, gefolgt von einer Diffusion des Wasserstoffperoxyds ins Innere. Der Chemismus, an dem in hohem Maße die Bestandteile der Gelatine beteiligt sein dürften, und der im Endeffekt Reduktion der Silberhalogenide verursacht, ist unbekannt. Es wird wohl auch Photoschichten geben, die für sämtliche angedeuteten Vorgänge, beginnend bei der Adsorption und Diffusion, sehr ungünstige Bedingungen bieten. Solche Photoschichten werden für den Nachweis des Wasserstoffperoxyds unbrauchbar sein.

[9] FREYTAG, H.: Z. f. Naturforschg **3b**, 379 (1948).

Filterpapier Nr. 602h das günstigste. Das Haften des PbS-Niederschlages an der Papieroberfläche ist sehr wesentlich, weil sonst beim unvorsichtigen Anfeuchten des Reagenspapiers PbS weggeschwemmt wird, so daß lokal begrenzte Aufhellungen entstehen, die einen positiven Ausfall der Reaktion vortäuschen können. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, die Papiere vor dem Anblasen mit Schwefelwasserstoff soweit zu trocknen, daß sie sich nur noch deutlich feucht anfühlen, ohne ausgesprochen lufttrocken oder gar naß zu sein. Mit einiger Übung gelingt dies leicht, ebenso das Anblasen so zu regulieren, daß die Papiere lediglich eine zarte, hellbraune Färbung annehmen. Je weniger PbS sich bildet, um so empfindlicher sind die Reagenspapiere. Den Schwefelwasserstoff entwickelt man aus Aluminiumsulfid und Wasser. Säuren sind zur Entwicklung zu vermeiden. Die Aufbewahrung erfolgt bei normaler Luftfeuchtigkeit im geschlossenen Glas im *Dunkeln*.

2. Das Tüpfeln: Der Befund Feigls konnte vorerst in vollem Umfange bestätigt werden. Reagenspapiere, die nach unter 1 geschildertem Verfahren sorgsam hergestellt wurden, sind jedoch so empfindlich, daß eine Erfassungsgrenze von 0,01 γ bei einer Grenzkonzentration von 1:5000000 erreicht wird. Bei höheren Wasserstoffperoxyd-Konzentrationen ist der Tüpfeleffekt, d. h. die Aufhellung der bräunlichen Farbe des Reagenspapiers sehr deutlich und tritt rasch ein. Mit abnehmender Konzentration erkennt man Verzögerungen und die Aufhellung ist erst nach dem Trocknen des Papiers einwandfrei zu erkennen. Die Beobachtung im filtrierten UV (etwa 3650 Å) kann zur Verfeinerung des Nachweises herangezogen werden. Hierbei sieht man an der Stelle des Aufsetzens des Tropfens eine ihm entsprechende Fläche, die unverändert ist. An ihrer Peripherie verläuft ein sehr schmaler, weißlicher Ring, der mit dem Ausfall der Reaktion nichts zu tun hat. Er bedeutet eine Zone der Abschwemmung von PbS durch die nach allen Seiten sich saugende Flüssigkeit. In verhältnismäßig großer Entfernung von diesem weißlichen Ring erkennt man eine weitere Abgrenzung, zur Tüpfelstelle konzentrisch, die eine Ringfläche einschließt, die sich dadurch von der dunkler erscheinenden Restfläche des Reagenspapiers abhebt. Das Bild erinnert an Liesegangsche Ringe und hat neben der PbS-Abschwemmung wohl auch eine periodische Anreicherung der Inhaltsstoffe des Filtrierpapiers zur Ursache. Sobald Wasserstoffperoxyd vorhanden ist, ist die große Ringfläche ganz oder zum größten Teil mehr oder minder gleichmäßig aufgehellt. Auch am trocknen Papier ist dies ohne Hilfsmittel zu ersehen.

Für die luminescenzanalytische Beobachtung der Tüpfelreaktion gilt, daß auch die langwellige UV-Strahlung bei zu langer Exposition aus dem Wasser Wasserstoffperoxyd bildet. Anwesenheit von Peroxyden kann daher gegebenenfalls vorgetäuscht werden.

Hiervon überzeugt ein einfacher Versuch: Bestrahlt man direkt oder durch ein Filter feuchtes PbS-Papier, so bleicht es rasch aus. R. Kempf[2] hat dies für Sonnenbestrahlung schon angegeben. Bei UV-Bestrahlung kommt selbstverständlich noch Ozon-Bildung in Betracht.

3. Nachweis nach dem Abdruckverfahren: Zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd auf flächigen oder faserigen Gebilden könnte man es mit schwach angesäuertem Wasser (Schwefelsäure, verdünnt) abspülen und diese Lösung zum Tüpfeln benutzen. Noch besser wären essigsaure, weinsaure oder citronensaure Lösungen, weil diese auf dem PbS-Papier keine Aufhellung herbeiführen. Einher und prägnanter ist es aber, das Abdruckverfahren anzuwenden. Die möglichst neutrale oder schwach sauer reagierende Oberfläche wird, entweder selbst befeuchtet (am besten mit Wasserdampf) oder trocken gegen das (auch mit Wasserdampf) befeuchtete Reagenspapier gepreßt. Man beläßt, je weniger Wasserstoffperoxyd man vermutet, um so länger im Kontakt. Das Papier zeigt dann hell auf bräunlichem Grunde jene Stellen an, an denen Wasserstoffperoxyd vorhanden

war. Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und diskreten Struktur der Oberflächen, sofern sie sich in Änderungen der Wasserstoffperoxyd-Adsorption manifestieren, sind so erkennbar[10]. Eine Parallele hierzu ist die Kontaktabbildung von Holzquerschnitten mit allen anatomischen Einzelheiten auf Photoplatten, die besonders deutlich erscheinen, wenn die Hölzer vorher UV-bestrahlt wurden[3]. Bei faserförmigem Material gestaltet sich die Ermittlung ähnlich. Man bringt die Fasern zwischen zwei Reagenspapiere, die mittels Glasplatten gepreßt werden. Bei positivem Ausfall der Reaktion gewinnt man spiegelsymmetrische Abdrücke, was die Eindeutigkeit des Nachweises beträchtlich erhöht, sofern das an den Fasern haftende Wasserstoffperoxyd nicht zu einseitig lokalisiert ist. Der Abdruck muß sonst der Faserlage entsprechen. Alle Aufhellungen, die diesen Bedingungen nicht entsprechen, scheiden für die Beurteilung aus. In Abb. 1 wird der Abdruck menschlichen Haares gezeigt, das zwecks Bleichung mit Wasserstoffperoxyd und anschließend mit schwacher Säure und Wasser behandelt worden war. Der Abdruck wurde 48 Std nach Behandlung gewonnen.

Abb. 1.

4. Einige Beispiele für die Anwendung des Nachweises: Man kann sich mit seiner Hilfe davon unterrichten, ob und wie lange Wasserstoffperoxyd auf Faserstoffen zurückzubleiben vermag, das aus technischen Gründen (Bleichung usw.) mit ihnen in Berührung kam. Das ist recht wichtig, denn auf den Fasern zurückbleibende Spuren Wasserstoffperoxyd können unter geeigneten Bedingungen oxydative Umsetzungen verursachen, die das gewollte Maß übersteigen und Schädigungen herbeiführen. In besonders gelagerten, seltenen Fällen kann es sogar zu sehr unangenehmen Folgeerscheinungen kommen[11].

Davon abgesehen, sind Nachreaktionen ganz allgemein unerwünscht, da sie immer unkontrolliert verlaufen. Auch ist es nicht vorauszusehen, ob Wasserstoffperoxyd bei diesem oder jenem Gut zurückbleibt. Der besprochene Nachweis leistet dann gute Dienste.

Menschenhaar, das in feuchtem Zustand längere Zeit mit der Gesamtstrahlung einer „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau“ behandelt wurde, lieferte

[10] Freytag, H.: Z. f. Naturforschg 5b, 123 (1950).

[11] Nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Herrn Dr. F. J. Lauer (Med.-biol. Laboratorium, Poppenhausen/Wasserkuppe) war er vor Jahren Zeuge, wie einer Dame mit gebleichtem Haar an einem sehr heißen Sommertage am offenen Fenster eines Straßenbahnwagens das Haar plötzlich aufflammte. Es stellte sich heraus, daß diese Dame kurz vorher tatsächlich die Haare mit Wasserstoffperoxyd gebleicht bekommen hatte. Trotz Spülung des Haares waren also offenbar Reste Wasserstoffperoxyd auf ihm (oder „in“ ihm) verblieben und hatten unter dem Einfluß des starken Luftzugs die Selbstentflammung des Haares bewirkt. Jedenfalls ein merkwürdiges und seltenes Vorkommnis.

einen schwachen Abdruck auf dem PbS-Papier. Da dieses — im feuchten Zustand — auch von der Sonnenstrahlung entfärbt wird, so entsteht unter solchen Bedingungen nicht nur bei der Wäschebleiche, sondern wohl auch beim Baden in starker Sonne auf dem menschlichen Haar Wasserstoffperoxyd, denn es ist nicht anzunehmen, daß das Bleiacetat und -sulfid des Reagenspapiers die Bildung von Peroxyd fördern.

Der geschilderte Nachweis gestattet auch Prüfungen der Porosität verschiedenen Materials. In meinen Versuchen wurde ein Filtrierpapier mit Wasserstoffperoxyd in einem genau begrenzten Areal bedampft. Auf solches Papier wurden dann verschiedene Lagen Cellophan-Folien gelegt und auf diese endlich das Reagenspapier. Die Anordnung befand sich zwischen zwei sauberen Glasplatten. Nach wenigen Minuten hatte sich das wasserstoffperoxyd-beladene Areal durch alle Folien hindurch auf dem Reagenspapier mit großer Schärfe abgebildet. Metalloberflächen verhalten sich so, daß offenbar mit zunehmender Rauhigkeit die Fähigkeit, sich mit Wasserstoffperoxyd zu beladen, zunimmt. Von hochpolierten Blechen (Al, Cr, Cu, Fe) waren keine Abdrücke erhältlich. Eine vom Rande der Bleche ausgehende Aufhellung der Reagenspapiere hat seine Ursache in der Beladung der rauhen Schnittkanten.

Zusammenfassung.

In Anlehnung an die Methodik von R. Kempf und F. Feigl wird gezeigt, daß bei Beachtung einfacher Maßnahmen zur Herstellung des Bleisulfid-Reagenspapiers ein Wasserstoffperoxyd-Nachweis möglich ist, der gekennzeichnet ist durch eine Erfassungsgrenze von 0,01 γ und eine Grenzkonzentration von 1 : 5000000. Betrachtung des Fluorescenzbildes des getüpfelten Reagenspapiers unterstützt den Nachweis. Vorsicht ist aber wegen der UV-Empfindlichkeit des Reagenspapiers geboten. Besonders zweckmäßig gestaltet sich der Nachweis nach dem Abdruckverfahren, der auch bis zu einem gewissen Grade Eigenarten der mit Wasserstoffperoxyd beladenen Oberflächen erkennen läßt.

Herr Gerhard Herrmann hat diese Untersuchungen durch gewissenhafte Arbeit sehr gefördert.

Dr. H. Freytag, (16) Fulda, Löherstraße 13.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Th. Goldschmidt-AG., Essen/Ruhr.

Die gleichzeitige polarographische Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in Lagermetallen.

Von

Bernhard Rodewald.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. Januar 1950.)

Einer ganzen Anzahl von Lagermetallen sind Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in geringeren Gehalten (von ca. 0,1—7%) zulegiert. (Vgl. z. B. DIN-Einheitsblatt 1728 vom Mai 1944 [Blei, Zinn und ihre Legierungen].)

Zur Bestimmung dieser Legierungskomponenten erschien das polarographische Verfahren am geeignetsten, da alle 4 Metalle in ammoniakalischer Lösung so abgeschieden werden, daß eine gleichzeitige Bestimmung möglich ist.

SCHAIKIND[1, 2] hat über die Spurenbestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink und Mangan in Blei berichtet. Da uns die Originalarbeiten nicht zugänglich waren, mußten wir das für unsere Zwecke geeignete Verfahren selbst ausarbeiten.

Die Hauptbestandteile des Lagermetalls müssen vorher entfernt werden. Antimon, Arsen und Zinn werden mit Natriumsulfid ausge-

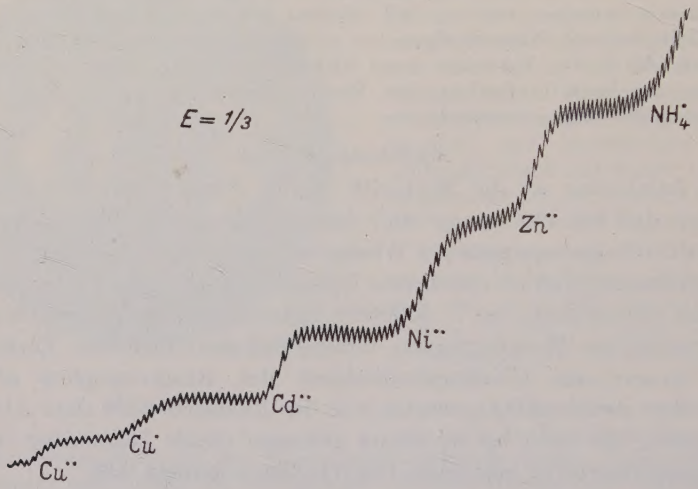


Abb. 1.

zogen, Blei wird als Sulfat abgeschieden. Die zurückbleibende Lösung enthält das gesamte Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink. Daneben können noch geringe Mengen Eisen vorliegen, die aber in der ammoniakalischen Lösung als Hydroxyd ausfallen und die Aufnahmen nicht stören.

Wird diese Lösung mit entsprechenden Mengen der Grundlösung (s. u.) versetzt, so zeigt das Polarogramm die Stufen der vier Metalle (Abb. 1). Die Abscheidungspotentiale der Komponenten liegen weit genug auseinander, um eine saubere Trennung zu gewährleisten[3, 4].

Liegen die Metalle in einem gegenseitigen Mengenverhältnis vor, das nicht größer als 1:5 ist — was in den meisten Fällen zutrifft —, so kann die Bestimmung durch *eine* polarographische Aufnahme erfolgen. Erst wenn das erwähnte Mengenverhältnis der einzelnen Metalle zueinander überschritten wird, können Schwierigkeiten durch „Verschmieren" der einzelnen Stufen ineinander auftreten. Abgesehen davon

werden dann auch die Verhältnisse der Stufenhöhen zueinander zu ungünstig, um eine genaue Auswertung zu gewährleisten. Wie diese selten auftretende Schwierigkeit umgangen werden kann, wird später gezeigt werden.

Zuerst erscheint auf dem Polarogramm die Doppelstufe[5] des Kupfers. Die erste Welle stellt die Reduktion $Cu^{++} \rightarrow Cu^{+}$ dar, die zweite die Reduktion $Cu^{+} \rightarrow Cu$. Da die Grundlösung zur Reduktion des gelösten Sauerstoffs Natriumsulfit enthält, ist die erste Welle des Kupfers meist viel kleiner als die zweite, da ein Teil des Kupfers durch das Natriumsulfit in ammoniakalischer Lösung z. T. zu Cu^{+} reduziert wird. Es darf daher nur die zweite Welle des Kupfers zur Auswertung herangezogen werden. Die dritte Stufe entspricht dem Cadmium, die vierte dem Nickel und die fünfte dem Zink. Nach dem Zink kann noch die Stufe des Mangans erscheinen; mit der Anwesenheit dieses Metalls ist aber kaum zu rechnen. Die Stufen des Nickels und des Zinks werden sauber getrennt, wenn die Lösung genügend stark ammoniakalisch ist und ausreichende Mengen an Leitsalz enthält. Ist das nicht der Fall, so können diese beiden Stufen leicht „verschmieren" und eine genaue Ausmessung ist nicht möglich.

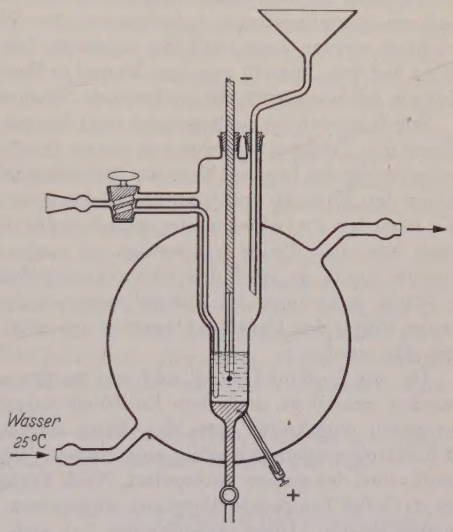


Abb. 2.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Metalle erfolgt durch Polarographieren eines Teiles der Probelösung mit Eichzusätzen. Warum auf die Anwendung von Eichkurven verzichtet wurde, wird später diskutiert. Hier sei nur erwähnt, daß die Zahl der nicht oder nur schwer reproduzierbaren Einflüsse zu groß ist, um genaue Ergebnisse zu erzielen.

1. Meßanordnung und Meßlösungen.

a) Apparatur.

Wir verwendeten einen Polarographen der Fa. E. Leybolds Nachfolger Köln, und zwar das Modell 38. Auf weitere Einzelheiten der Meßanordnung einzugehen, dürfte sich erübrigen. Lediglich das verwendete Elektrolysengefäß soll näher beschrieben werden, da es sich bei der betriebsmäßigen Analyse sehr bewährt hat.

Das eigentliche Elektrolysengefäß besteht aus einem etwa 3,5 cm langen und 2 cm weiten Glasrohr, das nach unten in ein 4 mm weites Rohr mit Hahn ausläuft. Nach oben erweitert sich das Rohr auf etwa 3,5 cm und ist oben, wie aus Abb. 2

ersichtlich, halbkugelförmig geschlossen. Die Erweiterung des Gefäßes von 2 auf 3,5 cm hat sich als günstig erwiesen, um den beim Durchleiten von Stickstoff leicht entstehenden Schaum aufzunehmen. An die Halbkugel sind 2 etwa 1 cm weite, 2 cm lange Glasrohre angesetzt, in denen die Capillare und der Einfülltrichter mit Gummistopfen befestigt werden. Dieses Elektrolysengefäß ist von einem spannungsfrei angeschmolzenen, kugelförmigen Wassermantel umgeben, der mit Wasser von 25° (Thermostat) gespeist wird. Alle weiteren Einzelheiten sind aus Abb. 2 ersichtlich. Der Stickstoff kann durch entsprechende Stellung des Hahnes einmal durch die Lösung (zur Austreibung des gelösten Sauerstoffs), zum anderen aber auch über die Lösung (zur Fernhaltung von Luftsauerstoff) geleitet werden. Es sei noch erwähnt, daß ein spannungsfreies Aufschmelzen des Wassermantels dadurch wesentlich erleichtert werden kann, daß das unten an das Elektrolysengefäß angesetzte 4 mm-Rohr vor dem Austritt aus dem Mantel in Form einer kleinen Spirale mit 2—3 Windungen geblasen wird, die auftretende Spannungen abfängt.

Zur Inbetriebnahme beschickt man das saubere und trockene Elektrolysengefäß durch den Trichter zunächst mit etwas Quecksilber und darauf mit 2—5 ml der zu untersuchenden Lösung. Nach der Aufnahme läßt man Bodenquecksilber und Lösung durch den Hahn ab und spült das Elektrolysengefäß 3—4mal mit einigen Millilitern der nächsten Probelösung aus, womit es für die folgende Aufnahme vorbereitet ist. Sind von einer Probe nur wenige ml vorhanden, so daß nicht damit ausgespült werden kann, so wird das Elektrolysengefäß gut mit Wasser und anschließend 1—2mal mit einigen ml Alkohol ausgewaschen; wird nun ein kräftiger Stickstoffstrom durch das Gefäß geblasen, so ist es in wenigen Minuten trocken und kann benutzt werden.

Da nur 2—5 ml Lösung und nur wenige ml Quecksilber zur Analyse benötigt werden, genügt es, nach dem Einfüllen einige Minuten zu warten, bis Temperaturausgleich eingetreten ist. Man kann diesen Zeitverlust durch Benutzung von 2 Elektrolysengefäßen völlig ausschalten. Während in einem Gefäß die Aufnahme läuft, wird das andere vorbereitet. Nach Fertigstellung der laufenden Aufnahme ist im 2. Gefäß Temperaturkonstanz eingetreten, und man kann ohne Unterbrechung weiterarbeiten. Diese Arbeitsweise hat sich bei uns während eines Jahres sehr bewährt.

b) Meßlösungen.

Als Eichlösungen werden eingestellte Kupfersulfat-, Cadmiumchlorid-, Nickelsulfat- und Zinksulfatlösungen verwandt, und zwar für geringe Gehalte (0,01—1%) solche mit einer Metall-Ionenkonzentration von 0,2 mg/ml, für höhere Gehalte (1—7%) mit einer Konzentration von 2,0 mg/ml.

Als Grundlösung zur Dämpfung der Maxima und Glättung der Kurven hat sich eine Lösung folgender Zusammensetzung bewährt: 500 ml Ammoniak (D = 0,91), 100 g Natriumsulfit, kryst., 20 g Ammoniumchlorid, 2 g Tylose S 100 mit Wasser auf 1000 ml.

2. Arbeitsvorschrift.

0,5 g des Lagermetalles werden in einem bedeckten 200 ml-Becherglas mit 2 ml konz. Salzsäure, zum Schluß unter Zusatz einer Messerspitze Kaliumchlorat, gelöst. Anschließend macht man mit Natronlauge so stark alkalisch, daß der zunächst entstandene Zinn, Antimon und Blei enthaltende Niederschlag wieder in Lösung geht. Dann gibt man 20 ml 50%iger Natriumsulfidlösung zu. Nach kurzem Erwärmen haben sich die Sulfide von Blei, Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink und evtl. Eisen gut zusammengeballt. Man läßt kurz absitzen, filtriert und wäscht den Niederschlag mit ganz schwach natronalkalischem Wasser. Dann löst man ihn mit Brom-Salzsäure oder samt dem Filter mittels konz. Salpeter- und Schwefelsäure.

Beide Verfahren lassen sich schnell ausführen. Nach dem Eindampfen auf 20 ml werden 3—5 ml konz. Schwefelsäure zugegeben und bis zum kräftigen Rauchen erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit etwas Wasser, kocht auf und filtriert in einen 100 ml-Meßkolben. Der Bleisulfatniederschlag auf dem Filter wird mit etwa 30 ml heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und der Kolben vorsichtig bis fast zur Marke mit konz. Ammoniak beschickt. Nach dem Abkühlen auf 20° wird mit konz. Ammoniak bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung enthält das gesamte Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink und evtl. etwas Eisen und wird zur polarographischen Analyse verwendet.

20 ml der Lösung werden in ein trocknes Bechergläschen pipettiert, dazu 20 ml Grundlösung und 8 ml Wasser gegeben. Nach dem Beschicken des Elektrolysengefäßes wird die Potentiometerwalze mit der Hand durchgedreht und die erforderliche Empfindlichkeit ermittelt. Sie liegt bei dem verwendeten Polarographen und bei einer Tropfzeit von etwa 2 sec zwischen ein Drittel und ein Zehntel der vollen Galvanometerempfindlichkeit. Nun wird die Aufnahme durchgeführt. Sofern es die Zeit zuläßt, soll man 2 Aufnahmen machen; einerseits sieht man beim Vergleich der beiden Kurvenzüge sofort, ob ein Aufnahmefehler vorliegt, weil sie dann nicht übereinstimmen, andererseits bietet die Möglichkeit, 2 Kurven auszumessen, eine größere Sicherheit bei der Ermittlung der Stufenhöhe.

Aus dem Kurvenbild ersieht man sofort, welche Metalle vorhanden sind, und weiterhin, in welcher ungefähren Konzentration sie vorliegen. Danach wählt man die Eichzusätze aus. Liegen alle 4 Metalle vor, so setzt man zu einer Mischung aus 20 ml der Probelösung und 20 ml Grundlösung je 2 ml der 4 entsprechenden Eichlösungen geeigneter Konzentration. Für jedes evtl. abwesende Metall werden an Stelle der Eichlösung 2 ml Wasser zum Konzentrationsausgleich zugesetzt. Auch diese 2. Lösung wird nun polarographiert.

Bedeuten a die Stufenhöhe der Aufnahme *mit* Eichzusätzen, b die der *ohne* Eichzusätze, so errechnet sich der Prozentgehalt der einzelnen Metalle wie folgt:

Bei Verwendung der Eichzusätze mit

1. 0,2 mg/ml (0,5 g Einwaage), $\frac{b \cdot 0{,}4}{a - b} = \%$ Metall
2. 2,0 mg/ml (0,5 g Einwaage). $\frac{b \cdot 4{,}0}{a - b} = \%$ Metall

Tabelle 1. *Beleganalysen.*
(Vergleich zwischen polarographisch und chemisch ermittelten Werten.)

Probe	Cu		Cd		Ni		Zn	
	chem.	pol.	chem.	pol.	chem.	pol.	chem.	pol.
Cd-halt. LM . . .	0,98	1,00	0,85	0,87	0,55	0,53	—	—
Cd-halt. LM . . .	1,12	1,09	0,92	0,91	0,48	0,50	—	—
WM 10	1,38	1,39	—	—	—	—	—	—
WM 80	5,82	5,79	—	—	—	—	—	—
Altmetall	4,63	4,60	1,30	1,28	1,20	1,22	0,72	0,71

Abänderungen für besondere Zwecke.

Bei Gehalten über 5% werden die Kurven leicht unregelmäßig, besonders im Fall des Kupfers. Diese Schwierigkeit, die auf zu hohe Ionenkonzentration zurückzuführen ist, kann leicht umgangen werden. Man ersetzt 10 ml der Probelösung durch 10 ml Wasser, verfährt aber sonst wie angegeben. Bei der Berechnung des Prozentgehaltes hat man die nach obigen Gleichungen ermittelten Werte mit 2 zu multiplizieren.

Zur Prüfung der Ausgangsprodukte auf Verunreinigungen eignet sich das vorstehende Verfahren ebenfalls. Man verfährt wie angegeben, setzt aber die Einwaage gegebenenfalls auf 10 oder 20 g herauf. Bei diesen hohen Einwaagen empfiehlt es sich, die Natriumsulfidfällung zu wiederholen, um eine sichere Abtrennung des Sn, Sb und As zu erzielen.

Etwas schwieriger ist die Prüfung des Kupfers auf Verunreinigungen. Man kann die Natriumsulfidfällung in Gegenwart einer ausreichenden Menge von Kaliumcyanid vornehmen. Dann enthält der Niederschlag aber nur Cd und Zn, während das Nickel mit dem Kupfer als Cyanidkomplex in Lösung bleibt. Man muß es demnach in einer gesonderten Einwaage bestimmen.

3. Eichkurven.

Beim Auswerten der Polarogramme mittels Eichkurven ist es erforderlich, daß sämtliche die Stufenhöhe beeinflussenden Faktoren genau reproduzierbar sind. Beim Arbeiten nach der gegebenen Vorschrift ist aber der Gehalt an freiem Ammoniak und Leitsalz — das sich bei der Probenvorbereitung bildende Ammoniumsulfat — nicht reproduzierbar. Zwar könnte man die Schwefelsäure beim Abscheiden des Bleisulfates vollständig abrauchen (SCHAIKIND) und dadurch die für die Anwendung von Eichkurven notwendige Reproduzierbarkeit erreichen, doch ist der Zeitgewinn nicht sehr groß.

Der Einfluß des Gehaltes an freiem Ammoniak und an Ammonsulfat wurde an Hand von Versuchen ermittelt.

a) Einfluß der Konzentration des Leitsalzes[6].

Es wurden Polarogramme von Lösungen hergestellt, deren Gehalt an Metall-Ionen und Grundlösung konstant war. Nur die Konzentration der Ammoniumsulfatlösung wurde variiert. Das Gesamtvolumen betrug jedesmal 70 ml. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zahlenmäßig, in Abb. 3 graphisch dargestellt.

Tabelle 2. *Änderung der Stufenhöhe mit dem Gehalt an Ammoniumsulfat.*

Nr.	mg Cu = Cd = Ni = Zn	Grund-lsg. ml	$(NH_4)_2$-SO_4-Lsg. 2 n, ml	Gesamt-vol. ml	Stufenhöhe in mm (E = 1/10)			
					Cu	Cd	Ni	Zn
1	4	20	5	70	8,4	11,0	21,8	18,2
2	4	20	10	70	8,3	11,0	21,6	17,0
3	4	20	15	70	8,3	10,8	21,6	16,2
4	4	20	20	70	8,3	10,7	21,8	15,6
5	4	20	25	70	8,1	10,6	22,1	15,1

Ein gewisser Einfluß ist bei allen Metallen erkennbar. Deutlich tritt er allerdings nur beim Zink hervor. Wahrscheinlich hängt diese Änderung

der Stufenhöhe mit der nach dem Zink erfolgenden Abscheidung des Ammonium-Ions zusammen, doch wurde dieser Effekt nicht näher untersucht.

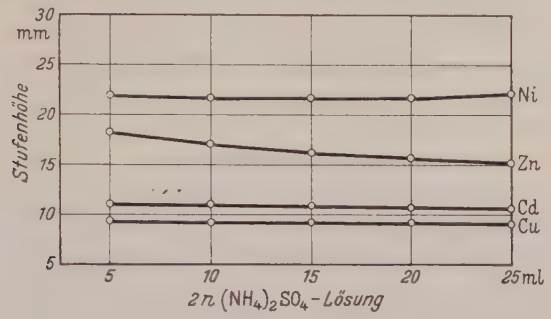


Abb. 3. Änderung der Stufenhöhe mit dem Gehalt an Ammoniumsulfat.

b) Änderung der Stufenhöhe mit der Menge der zugesetzten Grundlösung.

Es wurde in der gleichen Weise gearbeitet wie unter a) angegeben, nur wurde diesmal die Menge der Grundlösung variiert und die der 2n Ammoniumsulfatlösung konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zahlenmäßig und in Abb. 4 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 3. *Änderung der Stufenhöhe mit der Menge der zugesetzten Grundlösung.*

Nr.	mg Cu = Cd = Ni = Zn	Grund-lsg. ml	$(NH_4)_2$-SO_4-Lsg. 2 n, ml	Gesamt-vol. ml	Stufenhöhe in mm (E = 1/10)			
					Cu	Cd	Ni	Zn
6	4	5	10	70	13,7	11,6	27,4	11,5
7	4	10	10	70	9,7	11,3	26,2	14,0
8	4	15	10	70	8,9	11,2	23.9	15,8
9	4	20	10	70	8,4	10,9	21,5	17,2
10	4	25	10	70	8,1	10,4	20,3	17,5

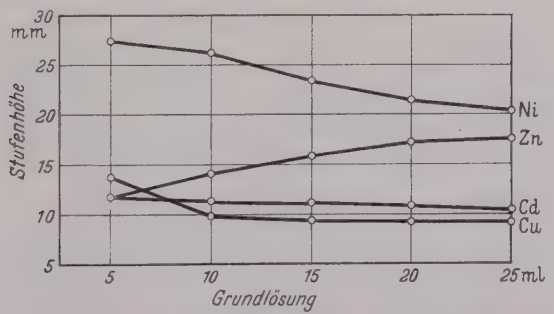


Abb. 4. Änderung der Stufenhöhe mit der Menge der zugesetzten Grundlösung.

Hier ist der Einfluß bei allen Metallen deutlich. Je geringer der Gehalt an freiem Ammoniak ist, um so unregelmäßiger werden die Kurven.

Wie durch weitere Versuche festgestellt wurde, ist dies nicht nur auf den geringeren Gehalt an Tylose zurückzuführen. Offensichtlich spielt auch die vollständige Überführung der Metall-Ionen in Ammoniakate eine wesentliche Rolle.

Aus den dargelegten Gründen ist die Verwendung von Eichkurven beim Arbeiten nach der gegebenen Arbeitsvorschrift nicht möglich.

4. Zusammenfassung.

Es wird eine Arbeitsvorschrift zur gleichzeitigen polarographischen Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in Lagermetallen und ähnlichen Legierungen mitgeteilt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Eichzusätze.

Ein Elektrolysengefäß, das sich bei der betriebsmäßigen Analyse bewährt hat, wird beschrieben.

An Hand von Versuchen wird dargelegt, warum auf die Anwendung von Eichkurven verzichtet werden muß.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter der Forschungslaboratorien der Th. Goldschmidt A.-G., Herrn Prof. Dr. Stamm, für seine unermüdliche Unterstützung und dem Vorstand der Th. Goldschmidt A.-G. für die freundlich gewährte Genehmigung zur Veröffentlichung der Arbeit herzlich zu danken.

Literatur.

[1] Schaikind, S. P.: Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) **11**, 1378 (1938); durch Chem. Zbl. **110** II, 3318 (1939). — [2] Schaikind, S. P.: Zavodsk. Lab. (Betriebslab.) (russ.) **8**, 567 (1939); durch Chem. Zbl. **112** I, 2288 (1941). — [3] Vgl. z. B. Hohn, H.: Z. Elektrochem. **43**, 127 (1937); vgl. diese Z. **115**, 162 (1938/39). — Maassen, G.: Z. angew. Chem. **50**, 375 (1937); vgl. diese Z. **114**, 353 (1938). — Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane: „Polarography" Interscience Publishers, New York, N. Y. **1946**. — [4] Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane: „Polarography", Interscience Publishers, New York, N. Y. **1946**, S. 481 ff. — [5] v. Stackelberg, M., u. H. v. Freyhold: Z. Elektrochem. **46**, 120 (1940). — [6] Vgl. z. B. Maassen, G.: Z. angew. Chem. **50**, 375 (1937); vgl. diese Z. **114**, 353 (1938).

Dr. Bernhard Rodewald,
Analytisches Laboratorium der Th. Goldschmidt-A.-G., Essen/Ruhr.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Konduktometrische Untersuchungen an Amminkomplexsalzen.

Von

Christa Gensch und Gerhart Jander.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 20. Januar 1950.)

Problemstellung.

Wie frühere Untersuchungen[1] gezeigt haben, läßt sich der Ammoniakgehalt in Ammoniumsalzen durch konduktometrische Titration mit Natronlauge mit großer Genauigkeit bestimmen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die quantitative Bestimmung von komplex gebundenem Ammoniak und, wenn möglich, eine gleichzeitige Erfassung des als Zentralatom fungierenden Metall-Ions durch eine einzige Titration.

Die Bestimmung des Ammoniaks durch Titration mit Natronlauge ist grundsätzlich nur möglich, wenn dieses als Ammonium-Ion NH_4^+, nicht aber als freies oder komplex gebundenes Ammoniak vorliegt. So ist also ein direkter Ersatz der NH_3-Gruppe durch die OH-Gruppe nicht möglich. Bei nur schwach komplexen Verbindungen wäre grundsätzlich eine Bestimmung des Ammoniaks durch Titration mit Säure durchführbar. Wie später besprochen wird, ist jedoch diese Methode ungenau.

Bei unseren Untersuchungen wurde das betreffende Komplexsalz in überschüssiger Säure gelöst und damit der Komplex zunächst zerstört. Das Ammoniak liegt dann als NH_4^+-Ion vor und ist einer Verdrängungsreaktion zugänglich. Dabei ist zu bedenken, daß im Verlaufe einer Titration mit Natronlauge zeitweise Bedingungen gegeben sind, die zumindest zu einer geringen Rückbildung des Komplexes führen können. Es wird zunächst versucht, den Verdrängungsvorgang quantitativ zu erfassen. Wie die folgenden Darlegungen zeigen werden, erhält man jedoch genaue Ergebnisse nur durch Rücktitration einer im Überschuß zugesetzten, genau bekannten Säuremenge.

Untersuchungen von Kupferamminkomplexsalzen.

Wegen der praktischen Bedeutung der Kupferammoniakverbindungen, z. B. als „Kupferlauge" zur Absorption von Kohlenoxyd, interessierte uns das Verhalten der Lösungen solcher Komplexe bei der konduktо-

[1] Jander, G., Ch. Gensch u. H. Hecht: Diese Z. **128**, 468 (1948). — Gensch, Ch., u. G. Jander: Diese Z. **130**, 200 (1950). — Jander, G., u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse. S. 162ff. Stuttgart: Enke 1945.

metrischen Titration mit Natronlauge in erster Linie. Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden mit Kupfertetramminsulfat und Kupfertetramminnitrat ausgeführt. Man führte Verdrängungs- bzw. Fällungstitrationen, direkte Titrationen mit Säure und schließlich Rücktitrationen der im Überschuß zugesetzten Säuremenge aus. Das letzte Verfahren ergab die besten NH_3-Werte, besonders bei Anwendung des Kupfertetramminnitrates. Zur analytischen Ammoniakbestimmung ist das Verfahren aber auch in diesem Falle zu ungenau. Die Kupferwerte sind durchweg unbrauchbar.

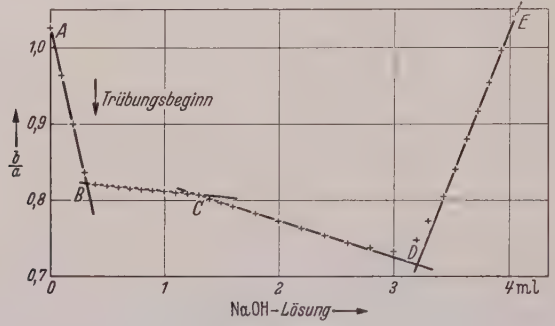


Abb. 1. Titration einer Lösung von Kupfertetramminsulfat nach Zusatz von Säure.

Verdrängungs- bzw. Fällungstitration. Das Kupfertetramminsulfat, $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ wurde unter Zusatz von wenig überschüssiger, etwa 0,5 n Salzsäure gelöst. Anteile dieser Lösung sind dann mit 0,5 n Natronlauge titriert worden. Die Vergleichsbestimmung wurde nach der bekannten KJELDAHL-Methode durchgeführt. — Das Kurvenbild der konduktometrischen Titration — vgl. Abb. 1 — läßt vier Abschnitte erkennen. Während des ersten, steil abfallenden Astes wird die überschüssige Säure neutralisiert. Beim ersten Knickpunkt beginnt die Fällung von Kupferhydroxyd bzw. basischen Kupfersalzen. Dabei ist ein ganz schwacher Abfall der Kurve zu beobachten, da die Leitfähigkeit des Na^+-Ions nur wenig geringer als die des $Cu^{++}/2$-Ions ist. Bei Ausfällung einer definierten Verbindung müßte Abschnitt *B—C* (Abb. 1) der Kupfermenge entsprechen. Während des dritten Astes *C—D* wird das Ammoniak in Freiheit gesetzt, wobei die Leitfähigkeit in bekannter Weise abnimmt[1]. Nach einem ziemlich stark gebogenen Übergangsgebiet mündet die Kurve in die Reagensgerade *D—E*. Die Vorgänge der Fällung und Ammoniakverdrängung sind wohl nicht ganz scharf zu trennen, sondern werden sich teilweise überlagern. Man kann auch in dem Gebiet *B—D* eine vorübergehende schwache Dunkelfärbung beobachten, die auf eine, wenn auch nur geringe Bildung von $[Cu(NH_3)_4]^{++}$-Ionen hindeutet. Schon daraus geht hervor, daß auf diese Weise weder das Ammoniak noch das Metall quantitativ zu bestimmen sein werden. Außerdem ist der Winkel bei Punkt *C* viel zu stumpf, als daß hier eine genaue Ablesung der Lage des Schnittpunktes möglich wäre. Die Ammoniak- und Kupferwerte waren stets zu niedrig (vgl. Tabelle 1 Nr. 1—3). Versucht man aus dem Gesamtabschnitt *B—C—D* die Summe von Kupfer und Ammoniak zu errechnen, so stößt man auch hier auf Schwierigkeiten. Folgende

[1] Vgl. Anm. S. 89.

Tatsachen wirken sich störend aus: Es fällt keine definierte Kupferverbindung aus. Das Fällungsprodukt besitzt eine gewisse Löslichkeit. Das in der Lösung in Freiheit gesetzte Ammoniak erschwert infolge seiner Tendenz zur komplexen Bindung des Kupfers dessen quantitative Abscheidung. Eine gewisse Rolle wird weiterhin die Dissoziationskonstante der betreffenden Ammoniakbase, hier $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, spielen. — Wie eine quantitative Sulfatbestimmung ergab, enthält der Titrationsniederschlag etwa 10% des Kupfers als basisches Salz.

Tabelle 1. *Titrationen von Kupfertetramminsulfat.*

Nr.	Reagenslösung	% NH_3 erw. 27,43	% Abweichung vom erwarteten Wert
1	0,5 n Natronlauge	26,56	— 3,17
2	(Verdrängungsreaktion	26,29	— 4,16
3	nach Säurezusatz)	26,43	— 3,65
4	0,5 n Salzsäure	26,60	— 3,0
5		26,76	— 2,4
6	0,5 n Natronlauge	26,70	— 2,66
7	(Rücktitration der zuges. Säure)	26,83	— 2,19
8	wie unter 6 und 7	erw. 26,39	— 1,9
9	vorgelegt: $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	25,89	— 1,9
		25,89	

Vergleichstitrationen von Kupfersulfat- und Kupfernitratlösungen mit Natronlauge zum Zweck der Kupferbestimmung zeigten, daß die verbrauchte Laugenmenge auch hier zu klein ist, wobei die Cu-Werte beim Nitrat weniger stark abweichen.

Titration von Kupfertetramminsulfat mit Salzsäure. Zur konduktometrischen Titration mit Salzsäure wurde die Substanz direkt in das Leitfähigkeitsgefäß ein-

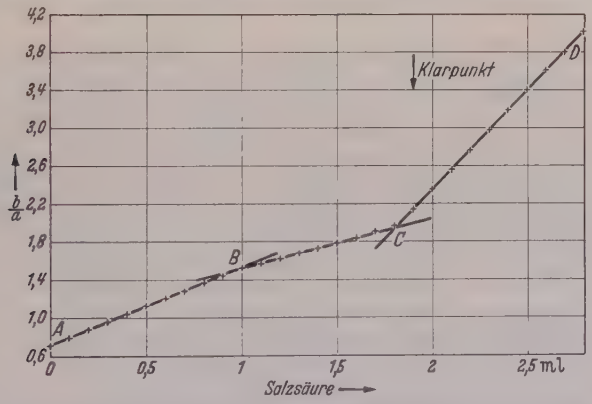


Abb. 2. Titration einer Lösung von Kupfertetramminsulfat mit 0,5 n Salzsäure.

gewogen und ohne Rücksicht auf den infolge Hydrolyse ausfallenden Niederschlag zu der üblichen Flüssigkeitsmenge gelöst. Abb. 2 gibt den erhaltenen Kurventyp wieder. Man erkennt einen schwach ansteigenden Reaktionsteil und die steiler

ansteigende Überschußgerade. Der erste Teil zeigt etwa in der Mitte einen schwachen Knick. — Beim Lösungsvorgang des Komplexsalzes spielen sich teilweise folgende Reaktionen ab:

a) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2\,H_2O = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,NH_3$ und

b) $2\,[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2\,H_2O = (CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,NH_3$.

Während der Titration tritt langsame Wiederauflösung des Niederschlages ein, z. B. nach folgender Gleichung:

c) $Cu(OH)_2 + 2\,HCl = CuCl_2 + 2\,H_2O$

bzw. die entsprechende Reaktion mit basischen Salzen. An Stelle des $Cu(OH)_2$ tritt das $CuCl_2$, was selbstverständlich eine Erhöhung der Leitfähigkeit bedingt. Außerdem wird das Ammoniak neutralisiert und damit die Leitfähigkeit ebenfalls erhöht. Der allerdings nur schwach ausgeprägte Knick des ersten Abschnittes deutet darauf hin, daß diese beiden Reaktionen nacheinander vor sich gehen. Bei quantitativer Bildung von Kupferhydroxyd müßte er genau in der Mitte des ganzen Abschnittes *A—C* liegen. Er verschiebt sich jedoch ein wenig zugunsten des Neutralisationsteiles wegen der schon mehrfach erwähnten Bildung basischer Salze. Der Klarpunkt, d. h. der Punkt, an dem der Niederschlag vollkommen gelöst ist, liegt ziemlich genau am Schnittpunkt mit der Reagensgeraden.

Wie leicht einzusehen ist, müßte — trotz der etwas komplizierten Vorgänge während des Reaktionsteiles der Titration — der Abschnitt *A—C* quantitativ die Ammoniakmenge angeben. Die Werte liegen jedoch wieder zu niedrig (vgl. Tabelle 1, Versuch 4 und 5). Der Fehler ist vielleicht auf einen Verlust an Ammoniak zurückzuführen, das beim Lösungsvorgang und auch während des ersten Titrationsteiles in den Gasraum übertreten kann. Außerdem ist die ganze Form der Kurve für eine quantitative Auswertung nicht sehr günstig.

Die Ammoniakbestimmung durch Rücktitration der im Überschuß zugesetzten bekannten Säuremenge führte zu besseren, jedoch keineswegs sehr genauen Ergebnissen. Die eingewogene Substanz wurde mit einer bestimmten, überschüssigen Menge 0,5 n Salzsäure versetzt. Die Kurvenform ist bereits in Abb. 1 wiedergegeben und besprochen. Hier wurde jedoch auf die letzten Teile der Kurve verzichtet und nur so weit titriert, wie zur Zeichnung des ersten Schnittpunktes notwendig ist. Die erhaltenen Ammoniakwerte sind aus Tabelle 1, Versuch 6 und 7 zu entnehmen.

Die Versuche mit Kupfertetramminnitrat wurden ausgeführt, um den Fehler infolge Bildung basischer Salze möglichst weitgehend auszuschalten. Einbasische Säuren wie Perchlorsäure und Salpetersäure haben meist geringere Neigung, basische Salze zu bilden, als mehrwertige Säuren. Die Kupferwerte wurden aus dem gesamten Fällungs-Verdrängungsteil (vgl. Abschnitt *B—D* der Abb. 1) nach Abzug des gefundenen Ammoniakwertes errechnet. In gleicher Weise wurde auch in den folgenden Kapiteln jeweils bei den Metallbestimmungen verfahren. — Es ließ sich weder im Filtrat der austitrierten Lösung Kupfer, noch im Niederschlag Chlorid oder Nitrat nachweisen. Die Ammoniakwerte sind unter Nr. 8 und 9 in Tabelle 1 aufgenommen. Die Zusammenstellung läßt deutlich erkennen, daß eine fortschreitend bessere Annäherung an den erwarteten NH_3-Wert erreicht wird, jedoch nicht bis zur notwendigen, analytisch geforderten Genauigkeit. Die Kupferwerte sind in allen Fällen unbrauchbar.

Untersuchung von Nickelhexamminbromid.

Zur Untersuchung der Nickelammoniakate wählten wir das Nickelhexamminbromid. Es wurde nach der von H. und W. Biltz[1] ange-

[1] Biltz, H., u. W. Biltz: Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 4. Aufl., S. 164. Leipzig: Engelmann 1920.

gebenen Vorschrift dargestellt. Die konduktometrische Titration erfolgte nach der beim Kupfer beschriebenen Rücktitrationsmethode. Sie ergab hier für Ammoniak eine recht gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Hier ist es also möglich, das Ammoniak genau zu bestimmen. Die Nickelwerte sind dagegen zu niedrig und schwankend und daher analytisch nicht verwertbar.

Versuche. Die Rücktitrationsmethode ergibt ganz ähnliche Kurven wie beim Kupfer (vgl. Abb. 1), jedoch sind bei den Titrationen des Nickelsalzes die Schnittpunkte sowohl zwischen Neutralisations- und Fällungs-Verdrängungsgeraden, als auch zwischen dieser und der Reagensgeraden schärfer ausgeprägt, d. h. die Übergangsgebiete sind weniger stark gebogen. Der Fällungs-Verdrängungsabschnitt ist nur ganz schwach geknickt, so daß der in ihm liegende Schnittpunkt ohne analytische Bedeutung sein muß. Die Trübung setzt etwa an der Stelle des Knickes ein und nicht — wie beim Kupfer — sofort nach Beendigung der Neutralisation.

Tabelle 2. *Titrationen von Nickelhexamminbromid nach Zusatz von Säure.*

Einwaage: 54,95 mg $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ + 3 ml ~ 0,5 n Salzsäure

Nr.	verbrauchte ml	% NH_3	% Abweichung vom erwarteten Wert	verbrauchte ml	% Ni	% Abweichung vom erwarteten Wert
	erwartet	27,24		erwartet	15,95	
1	1,751	27,14	— 0,37	0,551	14,71	— 7,8
2	1,751	27,14	— 0,37	0,561	14,98	— 6,1
3*	1,761	27,29	+ 0,18	0,569	15,19	— 4,8

* In 50%iger alkoholischer Lösung titriert.

Faktor der ~ 0,5 n Natronlauge: log F = 0,96772 — 1.
Faktor der ~ 0,5 n Salzsäure: log F = 0,99250 — 1.

In Tabelle 2 sind die Titrationsergebnisse zusammengestellt. Man erkennt die gute Übereinstimmung der Ammoniakwerte mit dem erwarteten Wert. Hier ist es also möglich, das NH_3 genau zu bestimmen. Die Nickelwerte zeigen beträchtliche Abweichungen vom erwarteten Wert. Versuch Nr. 3 ist in einer an Alkohol etwa 50%igen Lösung durchgeführt, um die Löslichkeit des Nickelhydroxyds auf diese Weise so weit wie möglich herabzusetzen. — Die Vermutung, daß die zu niedrigen Werte auch hier auf die Bildung basischer Salze zurückzuführen sind, konnte nicht bestätigt werden. Der Niederschlag in der austitrierten Lösung enthielt keine Halogen-Ionen. In der Lösung war mit Dimethylglyoxim kein Nickel mehr nachweisbar.

Untersuchung von Silberdiamminnitrat.

Die Silberamminkomplexverbindungen interessieren im Zusammenhang der vorliegenden Untersuchungen insofern besonders, als sie — im Gegensatz zu den bisher behandelten Komplexsalzen des Kupfers und Nickels — in Wasser klar löslich sind. Es ist daher möglich, zum Titrieren eine neutrale wäßrige Lösung vorzulegen, ohne vorher den Komplex durch Zugabe von Säure zerstören zu müssen.

Titrationsversuche der wäßrigen Komplexlösung mit Natronlauge zeigten aber, daß auf diesem Wege weder das Ammoniak noch das Silber quantitativ erfaßt werden kann. Dagegen erhält man nach der Methode der Rücktitration recht genaue Ammoniakwerte. Die Silberbestimmung gelingt aber auch auf diesem Wege nicht. Nach potentiometrischen Titrationsversuchen liegt die Ursache der Fehlergebnisse in der verhältnismäßig großen Beständigkeit des Silberdiamminkomplexes.

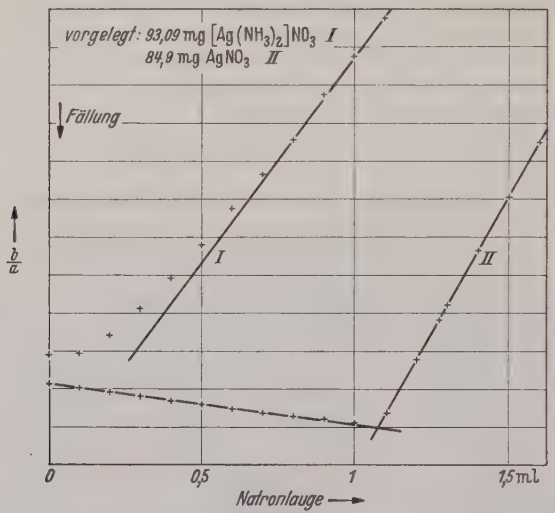


Abb. 3. Titration einer Silberdiamminnitrat- und einer Silbernitratlösung mit 0,5 n Natronlauge.

Die *Titrationskurve der wäßrigen Lösung des Silberdiamminnitrats mit Natronlauge* ist in Abb. 3/I wiedergegeben. Schon beim ersten Reagenszusatz beginnt die Fällung von braunem Silberoxyd. Die Leitfähigkeit steigt erst langsam, dann allmählich steiler an, um schließlich in die geradlinige Reagensgerade zu münden. Auf diese Weise ist daher weder das Ammoniak noch das Silber irgendwie quantitativ zu fassen, und es war zu vermuten, daß auf eine Silberbestimmung durch Titration mit Natronlauge überhaupt verzichtet werden mußte.

Rücktitration überschüssig zugesetzter Säure. Man versetzte die Silberdiamminnitratlösung mit einer bestimmten Menge 0,1 n Schwefelsäure. Bei der anschließenden Titration wurde der Kurventyp der Abb. 4 erhalten. Der mittlere Abschnitt verläuft völlig geradlinig, denn er gibt praktisch nur die Ammoniakverdrängung wieder. Am Punkt C findet sich das gleiche gebogene Stück wieder, das bei der Titration der ursprünglich neutralen Lösung erhalten wurde (vgl. Abb. 3). Ein der Silberfällung entsprechender Ast ist überhaupt nicht vorhanden, wenn wir von dem kleinen Stück absehen, das vom Ast *B—C* nach Abzug der Ammoniakmenge übrig bleibt. Dieser kurze Abschnitt würde etwa 9,5% Silber entsprechen, während 53,4% der geforderte Wert ist. Es müssen also hier ganz andere Verhältnisse vorliegen als etwa beim Kupfer und Nickel, und wie wir später noch sehen werden, auch beim Zink und Cadmium. Die gefundenen Ammoniakwerte sind aus Tabelle 3 zu entnehmen.

Bereits während der Verdrängungsreaktion fiel jedesmal bei Reagenszugabe Silberoxyd aus, das sich aber nach einigen Sekunden wieder löste. Recht genau an der Stelle, wo nach der Berechnung die Ammoniakverdrängung beendet sein soll und die Meßpunkte im Bogen zu verlaufen beginnen, blieb dann die Fällung bestehen (vgl. Abb. 4).

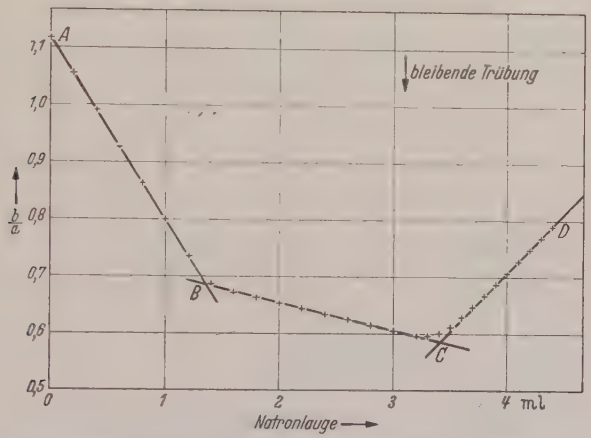


Abb. 4. Titration einer Lösung von Silberdiamminnitrat nach Zusatz von Säure.

Tabelle 3. *Titrationen von Silberdiamminnitrat nach Zusatz von Säure.*

Einwaage: 93,09 mg $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ + 15 ml 0,1 n Schwefelsäure

Nr.	verbrauchte ml 0,5 n NaOH	% NH_3 gefunden	% NH_3 erwartet	% Abweichung vom erwarteten Wert
1.	1,742	15,93	15,95	— 0,12
2.	1,747	15,98	15,95	+ 0,19

Titer der ~ 0,5 n Natronlauge wie bei Tabelle 2.

In dem Filtrat einer bis kurz nach dem zweiten Schnittpunkt titrierten Lösung wurde das Silber quantitativ bestimmt. Es ergab sich in recht guter Übereinstimmung die bei der konduktometrischen Titration fehlende, d. h. nicht erfaßte Silbermenge.

Konduktometrisch wurden gefunden:	9,5 % Ag
im Filtrat wurden gefunden:	44,2 % Ag
das sind insgesamt:	53,7 % Ag
Der erwartete Wert beträgt:	53,4 % Ag.

Konduktometrische Titration von Silbernitrat mit Natronlauge. Um eine Erklärung für die besonderen Verhältnisse beim Silberdiamminkomplex zu finden, wurde eine rein wäßrige Lösung von Silbernitrat mit Natronlauge titriert. Dabei wurden Kurven erhalten, wie Abb. 3/II eine zeigt. Die Fällung von Silberoxyd setzte sofort beim Beginn der Titration ein. Sowohl die Meßpunkte des Fällungsabschnittes als auch die des Überschußastes liegen sehr genau auf Geraden. Der Schnittpunkt läßt sich exakt bestimmen, und die aus dem Fällungsabschnitt

berechneten Silberwerte zeigen sehr gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert. Daraus geht hervor, daß die Löslichkeit des Silberoxyds die völlig unbrauchbaren Silberwerte der Silberdiammintitrationen nicht erklären kann. Vergleicht man die beiden Kurvenbilder der Silbernitrat- und der Silberdiamminnitrattitrationen, so erkennt man deren grundsätzlich verschiedenen Verlauf, der also lediglich durch die Anwesenheit des Ammoniaks bedingt ist.

Potentiometrische Titration von Silberdiamminnitrat mit Natronlauge. Näheren Einblick in die beschriebenen Vorgänge sollte die potentiometrische Verfolgung der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Titration von Silberdiamminnitrat mit Natronlauge geben. Den Potentialverlauf zeigt Kurve I der

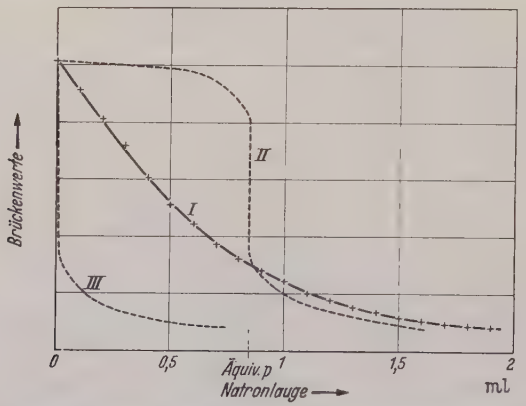


Abb. 5. Potentiometrische Titration einer Lösung von Silberdiamminnitrat mit 0,5 n Natronlauge.

Abb. 5. Die H^+-Ionenkonzentration nimmt erst schneller, dann allmählich langsamer ab, bis sie sich schließlich nur noch wenig ändert. Zum Vergleich wurden 2 weitere schematische Kurven II und III mit eingezeichnet. Wäre das Ag_2O in der vorgelegten Lösung unlöslich, so müßte sich die Wasserstoffionenkonzentration nach der Art der Kurve II ändern. Sie müßte zunächst nahezu konstant bleiben, um schließlich im Bereich der Fällungs-Beendigung sprunghaft anzusteigen. Bei diesem Verlauf wäre der Äquivalenzpunkt ohne weiteres zu erkennen. Kurve III veranschaulicht die andere Möglichkeit der Reaktion: das Hydroxyd ist vollständig löslich und vollständig dissoziiert. Man erhält den 2. Teil einer Neutralisationstitration, d. h. die rechte Hälfte der Kurve einer Titration von Säure mit Base vom Äquivalenzpunkt an. Zwischen diesen beiden extremen Fällen liegt der von uns beobachtete Potentialverlauf. Die Silberfällung erstreckt sich demnach über die gesamte Titration. Beim erwarteten Äquivalenzpunkt ist erst ein Teil des Silbers ausgefallen. Das Gleichgewicht zwischen komplex gebundenem und ausfallendem Silber verschiebt sich allmählich mit steigender OH^--Ionenkonzentration zugunsten des letzteren, etwa nach folgender Gleichung:

$$\text{d.} \qquad 2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,OH^- = Ag_2O + 4\,NH_3 + H_2O.$$

Daraus geht hervor, daß der Silberdiamminkomplex verhältnismäßig beständig sein muß.

Untersuchung von Zinktetramminchlorid.

Hier hofften wir, auch das Zink durch konduktometrische Titration mit Natronlauge bestimmen zu können; denn wie bekannt, läßt sich

das Zink z. B. in einer reinen Zinkchloridlösung, die etwas überschüssige Salzsäure enthält, ohne weiteres auf diese Weise titrieren[1]. Tatsächlich zeigen die folgenden Versuche, daß es bei den Zinkamminchloriden möglich ist, Ammoniak und Zink nebeneinander durch eine einzige Titration quantitativ zu erfassen.

Das Zinktetramminchlorid wurde durch Einleiten von Ammoniak in eine konzentrierte Lösung von Zinkchlorid in 96%igem Alkohol unter Eiskühlung dargestellt. Das Präparat enthielt 31,30% Zink (theoretischer Wert 31,98%). Bei der konduktometrischen Titration wurden Kurven vom Typ der in Abb. 1 erhalten. Nach Beendigung der Neutralisation des Säureüberschusses setzt die Ausfällung von Zinkhydroxyd ein; Zinkatbildung findet hier nicht statt. — Die Ergebnisse der konduktometrischen Titrationen sind Tab. 4 zu entnehmen. Die Genauigkeit ist sowohl für die Ammoniak- als auch für die Zinkwerte durchaus befriedigend.

Tabelle 4. *Titrationen von Zinkamminchloriden nach Zusatz von Säure.*

Einwaage: 52,78 mg $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ + 2,5 ml ~ 0,5 n Salzsäure

Nr.	verbrauchte ml	% NH_3	% Abweichung vom erwarteten Wert	verbrauchte ml	% Zn	% Abweichung vom erwarteten Wert
	erwartet	29,84		erwartet	31,30	
1.	1,8443	29,76	— 0,27	1,0157	31,45	+ 0,48
2.	1,8443	29,76	— 0,27	1,0077	31,21	— 0,29
3.	1,8461	29,79	— 0,17	1,006	31,15	— 0,48
				erwartet	44,41	
4.	basisches Zinkamminchlorid			1,4888	44,40	— 0,02

Titer der Reagenslösungen wie bei Tab. 2.

Untersuchungen von Cadmiumamminkomplexsalzen.

Auf Grund der dem Zink ganz ähnlichen Eigenschaften des Cadmiums hofften wir auch bei diesem auf die Möglichkeit, Ammoniak und Metall gleichzeitig konduktometrisch bestimmen zu können. Wie sich jedoch zeigen wird, liegen beim Cadmium wiederum andere Verhältnisse vor, so daß eine Metallbestimmung nicht gelang.

Versuche mit Cadmiumdiamminchlorid.

Die Analyse des dargestellten Cadmiumdiamminchlorids ergab folgende Zusammensetzung: 50,44% Cd, 14,92% NH_3 (theoretisch: 51,71% Cd, 15,67% NH_3). Die Kurven, die bei der konduktometrischen Titration erhalten werden, bringen nichts grundsätzlich Neues. Bereits beim Beginn der Titration trübte sich nach jedem Reagenszusatz die Lösung deutlich, wurde jedoch nach einer Wartezeit von ½—1 min wieder klar; dann blieb auch die Leitfähigkeit konstant. Kurz nach dem 1. Knickpunkt löste sich die Fällung nicht mehr auf. Gegen Ende der Titration ballte sich der erst flockige Niederschlag zusammen und setzte sich schnell ab. Er

[1] Jander, G., u. O. Pfundt: Z. angew. Chem. **39**, 1557 (1926); Pfundt, O.: Z. angew. Chem. **46**, 218 (1933); Jander, G., u. O. Pfundt: „Die konduktometrische Maßanalyse", Enke, Stuttgart 1945, S. 107.

wurde abfiltriert, gründlich gewaschen, in etwas Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat auf Chlor-Ionen geprüft. Die Nachweisreaktion verlief stark positiv. Dieses Ergebnis ist offensichtlich auf die schwache Dissoziation des Cadmiumchlorids zurückzuführen bzw. auf dessen Tendenz zur Bildung basischer Salze. Das Cadmiumdiamminchlorid selbst findet man in der Literatur sogar verschiedentlich als Nichtelektrolyt bezeichnet, in der Schreibweise $[CdCl_2 . 2NH_3]$. — Die Titrationsergebnisse gibt Tab. 5, Versuch 1 und 2 wieder.

Tabelle 5. *Titrationen von Cadmiumkomplexsalzen nach Zusatz von Säure.*

Nr.	Einwaage in mg	% NH_3 gefunden	% NH_3 erwartet	% Abweichung	% Cd gefunden	% Cd erwartet	% Abweichung
Cadmiumdiamminchlorid, $[Cd(NH_3)_2]Cl_2$:							
1.	81,26	14,94	14,92	+ 0,13	34,74	50,44	— 31,2
2.	81,26	14,96	14,92	+ 0,27	35,78	50,44	— 29,0
Cadmiumhexamminperchlorat, $[Cd(NH_3)_6](ClO_4)_2$.							
3.	60,57	23,27	23,29	— 0,08	22,14	27,21	— 18,6
4.	62,96	23,28	23,29	— 0,04	24,60	27,21	— 9,6
5.	62,96	23,25	23,29	— 0,17	24,91	27,21	— 8,5

Bei Nr. 1—3 wurden vor Beginn der Titration je 2 ml ~0,5 n (log F = 0,9925-1) Salzsäure zugesetzt, bei Nr. 4 und 5 je 2 ml ~0,5 n Perchlorsäure (log F = 0,07802). Faktor der ~0,5 n NaOH-Lösung: log F = 0,01502.

Man erkennt die gute Übereinstimmung der Ammoniakwerte mit dem erwarteten. Für das Cadmium wurden jedoch viel zu niedrige Werte gefunden, wie ja nach dem oben in Bezug auf den Niederschlag Gesagten ohne weiteres zu erwarten und verständlich ist.

Versuche mit Cadmiumhexamminperchlorat.

Um bessere Cadmiumwerte zu erhalten, wählten wir für die weiteren Versuche ein stark dissoziiertes, weniger zur Bildung basischer Salze neigendes Cadmiumsalz bzw. dessen Ammoniakat. Das Cadmiumhexamminperchlorat schien diese Forderungen am besten zu erfüllen. Es wurde auf folgende Weise dargestellt: Cadmiumchlorid wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit sehr viel überschüssigem, konzentriertem Ammoniak versetzt; andernfalls wird nur das Tetrammin gebildet. Dann wurde etwas festes Ammonchlorid zugegeben und das Hexammin durch langsamen Zusatz einer Natriumperchloratlösung gefällt. Der Niederschlag wurde in einem verschlossenen ERLENMEYER-Kolben unter der stark ammoniakalischen Lösung über Nacht stehen gelassen, dann abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab: 27,21% Cd, 23,29% NH_3 (theoretisch: 27,18% Cd, 24,71% NH_3).

Die konduktometrische Titration wurde erst unter dem üblichen Zusatz von 0,5 n Salzsäure vorgenommen (vgl. Versuch 3, Tab. 5). Zur vollständigen Ausschaltung von Chlorid-Ionen wurden die weiteren Versuche unter Zusatz von halbnormaler Perchlorsäure durchgeführt (vgl. Versuch 4 und 5, Tab. 5). Man sieht, daß sich die Cadmiumwerte — fortschreitend von Versuch 1—5 — zwar immer mehr dem geforderten Wert nähern, daß aber eine quantitative Bestimmung des Cadmiums — im Gegensatz zum Zink — nicht möglich ist. Die Ammoniakwerte zeigen hingegen eine gute Genauigkeit.

Untersuchung von Kobalt- und Chromkomplexsalzen.

Bei den starken Komplexen, die Kobalt (III) und Chrom (III) bilden, ist von vornherein zu erwarten, daß weder das Ammoniak noch das

Metall-Ion bei der Titration mit Natronlauge in Reaktion tritt. Es ist ja bekannt, daß Alkalien erst beim Kochen Kobaltoxyd bzw. Chrom(III)-hydroxyd unter Entwicklung von Ammoniak abscheiden. — Trotzdem wurden Purpureo-Kobaltchlorid, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, und Luteochromnitrat, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, konduktometrisch mit Natronlauge titriert. Die Darstellung des letzteren wurde auf folgende Weise durchgeführt. Wasserfreies, violettes $CrCl_3$ wurde mit flüssigem Ammoniak behandelt, wobei sich Hexamminchromchlorid bildet, das aus der Reaktionsmasse mit Wasser ausgezogen wurde. Beim Versetzen der Lösung mit Salpetersäure fällt das orangegelbe Hexamminchrom(III)nitrat aus[1].

Die Kobalt- und Chromkomplexsalze wurden ohne Zusatz von Säure vorgelegt. Bei beiden stieg die Leitfähigkeit gleichmäßig an, ein Zeichen dafür, daß keine Reaktion eintritt. Da diese Komplexsalztypen auch in Säuren unlöslich sind, kann bei ihnen weder das Ammoniak noch das Metall durch Titration mit Natronlauge bestimmt werden. Vielmehr ist hier die Möglichkeit gegeben, freies Ammoniak und Ammonium-Ionen neben komplex gebundenem Ammoniak zu bestimmen.

Untersuchung von Quecksilberdiamminchlorid.

Das Quecksilber bildet so zahlreiche, verschiedenartige Verbindungen mit Ammoniak, daß bei der Art unserer Untersuchungen recht verwickelte und nur schwer charakterisierbare Verhältnisse zu erwarten waren. Die Quecksilber-Ammoniakverbindungen erleiden teilweise bereits in neutraler, wäßriger Lösung ammonolytische bzw. hydrolytische Umsetzungen. So liegen z. B. beim $Hg(NH_3)_2Cl_2$ folgende Gleichgewichte vor:

e. $Hg(NH_3)_2Cl_2 \rightleftharpoons NH_2HgCl + NH_4Cl$,
f. $2\,NH_2HgCl + H_2O \rightleftharpoons (OHg_2NH_2)Cl + NH_4Cl$,
g. $(OHg_2NH_2)Cl + H_2O \rightleftharpoons 2\,HgO + NH_4Cl$.

Das $Hg(NH_3)_2Cl_2$ ist also nur in Gegenwart einer beträchtlichen Konzentration an Ammonchlorid beständig.

Für unsere Untersuchungen wurde das $Hg(NH_3)_2Cl_2$, das „schmelzbare Präzipitat", gewählt, da es in recht reiner Form dargestellt werden kann und in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Außerdem liegt hier — wie allgemein angenommen wird — das Ammoniak nicht in amidartiger Verknüpfung, sondern in einer den üblichen Ammoniakaten ähnlichen Form vor.

Die Analyse des dargestellten Quecksilberdiamminchlorids ergab 65,80% Hg, 11,05% NH_3 (theoretisch: 65,65% Hg, 11,14% NH_3). Es zeigte sich, daß der Ammoniakgehalt des Quecksilberdiamminchlorides durch Rücktitration der im Überschuß zugesetzten Säure sich genau ermitteln läßt. Die Bestimmung des Quecksilbers gelingt dagegen nicht.

[1] O. T. Christensen: Z. anorg. Chem. 4, 229 (1893).

Versuche: Bereits der 1. Natronlauge-Zusatz zu der mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuerten Lösung des schmelzbaren Präzipitats bewirkte eine weiße Fällung, die sich allmählich während einer Wartezeit von etwa 2 min wieder löste. Bei jedem weiteren Reagenszusatz wiederholte sich dieser Vorgang, bis beim 1. Knick (B) der Kurve (siehe Abb. 6) der Niederschlag bestehen blieb. Er war erst flockig-voluminös und ballte sich dann mit wachsender OH^--Ionenkonzentration zusammen. Nach beendeter Titration setzte er sich schnell als feinteilige, dichte Fällung zu Boden, so daß die darüberstehende Lösung völlig klar war. — Die

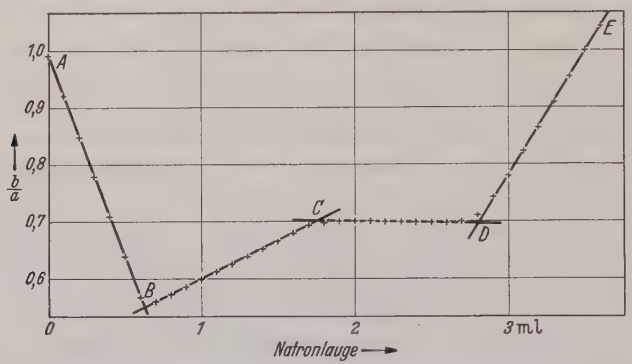


Abb. 6. Titration einer Lösung von Quecksilberdiamminchlorid nach Zusatz von Säure.

Titrationskurve weicht etwas von dem bisher beobachteten Typ ab. Nach dem steil abfallenden Neutralisationsast folgt ein mäßig ansteigender Teil (B—C), während dessen der Niederschlag gebildet wird. Er müßte daher ein Maß für die vorhandene Quecksilbermenge sein, vorausgesetzt daß der Niederschlag eine definierte Zusammensetzung besitzt und die Fällung vollständig ist. Daß beim Quecksilber an Stelle des sonst üblichen schwach abfallenden Stückes ein Leitfähigkeitsanstieg beobachtet wurde, hängt offensichtlich damit zusammen, daß an Stelle des schwach dissoziierten $HgCl_2$ das stark dissoziierte Natriumchlorid tritt. Die Ionenbeweglichkeiten als solche sind in diesem Falle nicht allein maßgebend. Der 3. Ast (C—D zeigt einen kaum merklichen Abfall und sollte die Ammoniakverdrängung wieder geben. Es folgt schließlich die steil ansteigende Reagensgerade (D—E). Aus Tab. 6 ist zu entnehmen, daß die durch Rücktitration gefundenen Ammoniakwerte recht befriedigende Genauigkeit zeigen.

Tabelle 6. *Titrationen von „schmelzbarem Präzipitat" nach Zusatz von Säure.*

Einwaage: 100,9 mg $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ + 2 ml 0,5 n Salzsäure				
Nr.	verbrauchte ml	% NH_3 gefunden	% NH_3 erwartet	% Abweichung
1.	1,3118	11,07	11,05	+ 0,18
2.	1,3097	11,05	11,05	± 0,00
3.	1,3138	11,09	11,05	+ 0,36

Faktor der ~0,5 n Natronlauge: log F = 0,01502
Faktor der ~0,5 Salzsäure: log F = 0,99250—1.

Die Summe des 2. und 3. Astes war kleiner als der berechneten Summe Quecksilber und Ammoniak entsprechen würde. Es war deshalb zu vermuten, daß der

während der Titration ausfallende Niederschlag kein Quecksilberhydroxyd bzw. -oxyd war, worauf auch schon seine weiße Farbe hinwies. Bei der quantitativen NH_3-Bestimmung im Niederschlag wurden 2,773% NH_3 gefunden, bezogen auf die Einwaage an $Hg(NH_3)_2Cl_2$. Das heißt von 11,05% NH_3 waren 2,773% in dem Niederschlag geblieben, während die übrigen 8,277% bei der Titration in die Verdrängungsreaktion eingegangen waren. Von der Gesamtammoniakmenge ist also ein Viertel im Niederschlag enthalten und drei Viertel sind für die Titration faßbar. Qualitativ wurden erhebliche Mengen Chlorid-Ionen im Niederschlag nachgewiesen. — Berechnet man das Verhältnis Hg : NH_3 im Niederschlag, so findet man ziemlich genau 2 : 1. Damit wird die Vermutung bestätigt, daß es sich um das Chlorid der Millonschen Base handelt. Die oben angegebenen Gleichungen zeigten bereits, wie leicht Salze der Millonschen Base gebildet werden. Behandlung von $Hg(NH_3)_2Cl_2$ mit Kalilauge bei Zimmertemperatur, Destillation mit Na_2CO_3 oder Destillation mit Kalilauge unter milden Bedingungen entwickeln ebenfalls drei Viertel des Gesamtstickstoffs als Ammoniak[1]. Erst nach stundenlangem Kochen mit KOH entweicht der Stickstoff vollständig als NH_3. Unterbricht man die Destillation vorher, so hinterläßt der Rückstand beim Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure ein Gemisch von Salzen der Millonschen Base[1].

Bei der Auswertung der Titrationskurven zum Zwecke der Quecksilberbestimmung treten Abweichungen von 1—2% vom erwarteten Wert auf.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Ammoniaks in den vorliegend behandelten Amminkomplexsalzen ist durch Auflösen des betreffenden Salzes unter Zusatz einer genau bekannten Säuremenge und durch anschließende Rücktitration des Säureüberschusses möglich. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse waren recht befriedigend; sie sind in der folgenden Übersicht (Tabelle 7) noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 7. *Genauigkeit der Methode für den Ammoniakgehalt in Amminkomplexsalzen.*

Vorgelegtes Salz	% Abweichung	Tabelle
Nickelhexamminbromid	± 0,18	2
Silberdiamminnitrat	0,16	3
Zinkamminchloride	0,034	4
Cadmiumdiamminchlorid	0,03	5
Cadmiumhexamminperchlorat	0,03	5
Quecksilberdiamminchlorid	0,10	6

Größere Abweichungen traten lediglich bei den Titrationen von Kupferamminkomplexsalzen auf. Eine Erklärung hierfür konnte bisher nicht gegeben werden. — Die Zinkamminchloride konnten sowohl hinsichtlich ihres Ammoniak- als auch ihres Zinkgehaltes analysiert werden. Eine einzige Titration gibt gleichzeitig genaue Ammoniak- und Zinkwerte.

Die konduktometrische Titration der Amminkomplexsalze erlaubt jedoch nicht nur eine quantitative Bestimmung des Ammoniakgehaltes,

[1] Gmelins Handbuch, 7. Aufl., Heidelberg 1914, Bd. V, 2, S. 704/705.

sondern gibt darüber hinaus in verschiedenen Fällen auch bemerkenswerte Hinweise auf die näheren Reaktionsverhältnisse und die Zusammensetzung der während der Titration ausfallenden Niederschläge, so daß die vorliegenden Untersuchungen nicht nur von analytischem Interesse sind.

Prof. Dr. G. Jander,
Chemisches Institut der Universität, Greifswald, Soldtmannstraße 16.

Die Unterscheidung von Metaphosphat gegenüber Orthophosphat und Pyrophosphat.

Von
Richard Neu.

(Eingegangen am 1. März 1950.)

Zu den wichtigsten Reaktionen, die eine Erkennung von Metaphosphaten gegenüber den Ortho- und Pyrophosphaten zeigen, gehört die Eiweißreaktion, bei der Metaphosphat das Eiweiß in essigsaurer Lösung ausflockt, während Ortho- und Pyrophosphat dieses Verhalten nicht aufweisen.

Wie nun gefunden wurde, sind langkettige quartäre Ammoniumverbindungen in der Lage, in essigsaurer Lösung mit Metaphosphaten eine Ausfällung zu geben, während Ortho- und Pyrophosphate diese Eigenschaft nicht besitzen. Dieses Verhalten langkettiger quartärer Ammoniumverbindungen ist insofern bemerkenswert, als die quartären Ammoniumverbindungen selber eine stark ausflockende Wirkung auf Eiweiß zeigen. Wie weiter unten angegeben wird, ist die Molekelgröße der quartären Ammoniumverbindung von Einfluß auf die Fällung, m. a. W. für die Fällung des Metaphosphates steht der Grad der Ausfällung im Verhältnis zum Molekelgewicht. Die Eigenschaft, Metaphosphat zu fällen, ist aber allen quartären Ammoniumverbindungen eigen, und ebenso auch den Phosphoniumverbindungen vorausgesetzt, daß diese eine längere Alkylkette tragen. In die Versuche wurden folgende Verbindungen einbezogen:

Dimethyl-(alkyl-)-benzyl-ammoniumchlorid (Zephirol), Dodecylpyridinium-bromid, Dimethylaminoessigsäuredodecylamidchlorbenzylat, Dodecoxy-methyl-trimethyl-ammonium-chlorid, Hexadecyl-pyridinium-chlorid, Dodecyl-chinolinium-bromid, Octadecoxy-tri-dimethylamin-phosphonium-chlorid.

Beschreibung der Versuche.

Zur Durchführung der Reaktion wurde von Dinatriumhydrogenphosphat, neutralem Natriumpyrophosphat und Kaliummetaphosphat (Hersteller Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich) eine 1%ige Lösung hergestellt und davon je 5 ml mit 1 ml 10%iger Essigsäure

und 1 ml einer 0,1%igen wäßrigen Lösung der vorstehend genannten quartären Ammonium- und Phosphoniumverbindungen[1] versetzt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Reagens	Menge/ml	Dinatrium-hydrogen-phosphat 0,05 g/5 ml	Natrium-pyro-phosphat neutral 0,05 g/5 ml	Kalium-meta-phosphat 0,05 g/5 ml
Zephirol (Handelsprodukt)	0,1 ml	—	—	+
Zephirol	0,1 ml	—	—	+
Dodecylpyridiniumbromid.	10 mg	—	—	+
Dodecylchinoliniumbromid	1 mg	—	—	+
Hexadecylpyridiniumchlorid. . . .	1 mg	—	—	+
Dodecoxymethyltrimethylammoniumchlorid	1 mg	—	—	+
Dimethylaminoessigsäuredodecylamidchlorbenzylat	1 mg	—	—	+
Octadecoxy-tridimethylaminphosphoniumchlorid	1 mg	—	—	+

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, zeigen langkettige quartäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen mit Metaphosphaten in essigsaurer Lösung eine deutliche Ausfällung, während Ortho- und Pyrophosphate keine Fällung ergeben. Dadurch ist eine sichere analytische Kennzeichnung der Metaphosphate gegenüber den Ortho- und Pyrophosphaten möglich.

Dr. RICHARD NEU, (24a) Hamburg-Bergedorf, Weidenbaumsweg 133.

Aus dem Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Die Anwendung von konzentrierter Natriumbromidlösung in der analytischen Chemie. III[2].

Nachweis und stufenphotometrische Bestimmung von Fluorid-Ionen.

Von

KARL ERLER.

(Eingegangen am 27. März 1950.)

Lösungen von Eisen(III)-Ionen in konzentrierter Natriumbromidlösung haben eine sehr intensive Eigenfarbe, die selbst in sehr geringen Konzentrationen noch so deutlich ist, daß mit ihrer Hilfe die photometrische Bestimmung kleiner Mengen von Eisen(III)-Ionen möglich

[1] Die quartären Ammonium- und Phosphoniumverbindungen wurden von den Deutschen Hydrierwerken, Rodleben bei Roßlau/Elbe, das *Zephirol* von den Bayer-Werken, Leverkusen, zur Verfügung gestellt, wofür verbindlichst gedankt sei.

[2] I. Mitteilung: ERLER, K.: diese Z. **129**, 93 (1945); II. Mitteilung: ERLER, K.: diese Z. **130**, 192 (1950).

ist[1]. Der in diesen Lösungen vorliegende Eisen(III)-bromid-Komplex ist jedoch nur wenig stabil, und bei Gegenwart von Fluorid-Ionen wird er unter Bildung des sehr stabilen, farblosen Komplexes $[FeF_6]^{3-}$ zerlegt. Diese Tatsache läßt sich zu einem verhältnismäßig empfindlichen, einfachen Nachweis für Fluorid-Ionen und zu einer einfachen photometrischen Bestimmungsmethode für Fluorid-Ionen benutzen. In der Literatur sind verschiedene photometrische Bestimmungsmethoden für Fluorid-Ionen angegeben[2]. Diese Verfahren sind zwar sehr genau, erfordern jedoch für ihre Durchführung einen erheblichen Arbeitsaufwand und zur Zeit schwierig oder gar nicht zu beschaffende Reagenzien. Das im folgenden angegebene Verfahren erreicht zwar die Genauigkeit und Empfindlichkeit der in der Literatur angegebenen Methoden nicht, kann jedoch mit einfachen Hilfsmitteln, mit leicht zu beschaffenden Reagenzien und geringem Zeitaufwand durchgeführt werden. Das Verfahren ist naturgemäß nur für lösliche Fluoride anwendbar. Für die Bestimmung von unlöslichen Fluoriden ist es notwendig, diese durch Destillation in lösliche Form überzuführen[2].

1. Nachweis für Fluorid-Ionen.

Reagens: Eine Lösung von 0,45 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 100 ml gesättigter NaBr-Lösung.

Die Nachweisreaktion wird zweckmäßigerweise als Tüpfelreaktion auf Tüpfelpapier durchgeführt.

Durchführung: Der Probetropfen wird in einer solchen Größe auf Tüpfelpapier aufgebracht, daß ein Tüpfelfleck von etwa 1,5 cm Durchmesser entsteht, und durch Fächeln über der Flamme eingetrocknet. Auf den eingetrockneten Tüpfelfleck wird ein sehr kleiner Tropfen Reagenslösung gebracht (Durchmesser des Tropfens etwa 0,5 cm), und außerhalb des eingetrockneten Tüpfelflecks wird ein zweiter Tüpfelfleck der Reagenslösung als Vergleichstropfen aufgebracht. Bei Anwesenheit von Fluorid-Ionen im eingetrockneten Probetropfen wird der Reagenstropfen entfärbt (Vergleich mit dem Vergleichstropfen). Es lassen sich 30 γ Fischer nachweisen.

Stufenphotometrische Bestimmung kleiner Fluoridmengen.

Reagens: Eine Lösung von 0,75 mg $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 250 ml gesättigter NaBr-Lösung, der 2 bis 3 ml konzentrierte HBr-Lösung zugegeben werden.

Anfertigung der Eichkurve: Von einer Lösung, die in 1 ml 0,5 mg Fluorid-Ionen (in Form von Kaliumfluorid) enthält, werden in 10 25 ml-Meßkölbchen 1—10 ml abgefüllt und mit Wasser auf 10 ml ergänzt. Zu der insgesamt 10 ml betragenden Flüssigkeitsmenge werden 15 ml Eisen(III)-natriumbromid-Lösung

[1] ERLER, K.: diese Z. **130**, 192 (1950).

[2] Vgl. RICHTER, F.: diese Z. **124**, 61, 192 (1942). — Chem. Techn. **3**, 84 (1949).

gegeben. Die deutlich abgestuften Lösungen werden im PULFRICH-Photometer unter Vorschaltung des Filters S 50 photometriert, wobei gegen eine gleiche Küvette mit Wasser gemessen wird. Die erhaltenen Werte werden in der üblichen Weise in eine Kurve aufgetragen.

Arbeitsvorschrift: Die zu bestimmende Lösung, deren Fluoridgehalt innerhalb der Konzentrationen der Eichkurve liegen muß, wird mit Natronlauge gerade schwach alkalisch gemacht und vorsichtig eingedampft, in 10 ml Wasser aufgenommen und zweckmäßigerweise mit einer kleinen Spritzflasche in ein 25 ml-Meßkölbchen gespült, wobei man zum Spülen Reagenslösung verwendet. Mit Reagenslösung wird bis zur Marke aufgefüllt und nach etwa 15 min Wartezeit, wie oben angegeben gemessen. Aus dem gemessenen Extinktionswert wird aus der Eichkurve die Fluoridmenge abgelesen. Die Fehlergrenze des Verfahrens beträgt etwa $\pm$ 2,5%.

Bei einiger Übung kann man auch ohne PULFRICH-Photometer durch Schätzung mit für manche Zwecke ausreichender Genauigkeit die Fluoridmenge bestimmen.

Beleganalysen.

Gegeben mg F′	Gefunden mg F′	% Fehler	Bemerkung
0,55	0,54	— 1,82	gemessen
0,70	0,70	0,00	„
0,95	0,93	— 2,22	„
1,30	1,30	0,00	„
1,50	1,52	+ 1,33	„
2,70	2,75	+ 1,85	„
3,00	2,98	— 0,62	„
4,00	4,08	+ 2,00	„
4,50	4,55	+ 1,12	„
1,00	1,2	+ 20,0	geschätzt
3,40	3,5	+ 2,8	„
4,30	4,5	+ 4,5	„

Störungen: Neben farbigen Ionen und Reduktionsmitteln stört vor allem auch Aluminium.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Fluorid-Ionen mit einer Konzentration von 1—5 mg angegeben.

Herrn Prof. Dr. E. KORDES danke ich an dieser Stelle für sein förderndes Interesse.

Diplomchemiker Dr. KARL ERLER, (15b) Jena, Herderstraße 22.

Aus dem Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Die Anwendung von Harzaustauschern in der analytischen Chemie. II[1].

Das Verhalten des Harzaustauschers Wofatit F gegen schwache organische Säuren.

Von

KARL ERLER.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 27. März 1950.)

Die Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen und präparativen Chemie im Laboratoriumsmaßstab ist Gegenstand verschiedener Arbeiten in den letzten Jahren[2]. Hierbei werden fast ausschließlich Kationenaustauscher, insbesondere verschiedene synthetische Produkte der Farbenfabrik Wolfen, die unter dem Sammelnamen Wofatite im Handel sind, benutzt. Die meisten dieser Verfahren beruhen auf der Umsetzung des mit Wasserstoff aktivierten Kationenaustauschers mit Salzen nach der allgemeinen Formel: WoH + Me-Säurerest → WoMe + H-Säurerest. Die Reaktion folgt der DONNANschen Gleichung[3]. Wird diese störungsfrei erfüllt, ist eine alkalimetrische Bestimmung der entstandenen Säure ohne weiteres möglich. Nach Angaben von O. SAMUELSON[4] tritt jedoch bei Kationenaustauschern vom Typ der Wofatite eine Adsorption von schwachen organischen Säuren auf, von der der Verfasser angibt, daß es sich hierbei nicht um eine Funktion der austauschaktiven Gruppen handeln kann.

Nun sind die Wofatite ihrem Charakter nach Gele mit weitverzweigter Intermicellarstruktur, denen durchaus neben ihrer Austauschadsorptionsfähigkeit die Fähigkeit zu unpolarer Adsorption zuzusprechen ist[5]. Diese Eigenschaft der Harzaustauscher läßt die Möglichkeit offen, daß bei der Spaltung von Salzen schwacher Säuren diese unpolar gebunden werden. Diese Tatsache kann unter Umständen eine Fehlerquelle für die Analyse bilden. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurden verschiedene schwache bis sehr schwache organische Säuren vergleichs-

[1] 1. Mitteilung: ERLER, K.: diese Z. **129**, 209 (1949).

[2] Vgl. SAMUELSON, O.: Svensk. kem. Tidsskr. — KLEMENT, R., u. Mitarb.: diese Z. **127**, 2 (1944); **128**, 106 (1948). — WIESENBERGER, E.: Mikrochemie **30**, 176 (1941). — KLEMENT, R.: Z. anorg. Chem. **260**, 267 (1949) u. a. m.

[3] SAMUELSON, O.: diese Z. **116**, 329 (1939).

[4] SAMUELSON, O.: Dissertation Stockholm 1944.

[5] GRIESSBACH, R.: Austauschadsorbentien in der Lebensmittelindustrie, S. 11/12, Verl. Joh. A. Barth, Leipzig 1949.

weise mit Mineralsäuren so mit dem Austauscherharz zur Reaktion gebracht, daß eine Austauschadsorption ausgeschlossen werden konnte. Untersucht wurde die Adsorption von Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure, und zwar bei Konzentrationen von rund 0,4 n, 0,2 n, 0,1 n, 0,05 n, 0,025 n und 0,012 n. Geprüft wurde das Verhalten des Harzaustauschers Wofatit F in folgenden Korngrößen: 1. Im Anlieferungszustand (Betriebskorn). (Siebanalysenwerte des Betriebskornes: über 2 mm = 0,7%; 2,0—1,5 mm = 22,68%; 1,5—1.0 mm = 38,1%; 1,0—0,5 mm = 36,5%; 0,5 bis 0,3 mm = 1,5%; unter 0.3 mm = 0,4%.) 2. In einer Korngröße von 0,4—0,2 mm; und 3. von 0,2—0,1 mm.

Die Harzaustauscher der verschiedenen Korngrößen wurden in Wasser 24 Std der Quellung überlassen, dann mit 5 n HCl aktiviert und mit destilliertem Wasser bis zur völligen Chloridfreiheit gewaschen. Nach 24stündigem Stehen unter Wasser wurde nochmals mit Wasser nachgespült, wobei im Waschwasser abermals eine geringe Menge an Chloridionen nachweisbar war. Nach weiteren 24 Std ließ sich jedoch im neuerlichen Waschwasser kein Chloridion mehr nachweisen. Der so behandelte Wofatit wurde bei 120° C getrocknet.

Für die Durchführung der Adsorptionsversuche wurden von jeder Korngrößenfraktion 5 g genau abgewogen und in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Wasser bedeckt abermals 24 Std gequollen. Danach wurde das Quellwasser so weit als möglich durch Dekantieren entfernt und der so vorbehandelte Wofatit mit je 100 ml Säure der angegebenen Konzentrationen versetzt. Es wurde rasch durchgeschüttelt, sofort 10 bis 25 ml entnommen und mit 0,1 n bzw. 0,01 n NaOH-Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert (Anfangskonzentration). Dann wurde das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln 30 min stehen gelassen, wieder 10—25 ml Säurelösung entnommen und mit 0,1 n oder 0,01 n NaOH-Lösung die Endkonzentration bestimmt.

Bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse ergab sich, daß die untersuchten Mineralsäuren praktisch nicht adsorbiert wurden (siehe Tab. 1).

Anders lagen jedoch die Verhältnisse bei den untersuchten organischen schwachen Säuren. Diese wurden um so mehr adsorbiert, je höher ihr Molekulargewicht ist, wobei jedoch die Homologen der Essigsäure (also einbasische Säuren) deutlich stärker als die Homologen der Oxalsäure adsorbiert wurden. Die Oxalsäure verhält sich hinsichtlich ihrer Adsorption wie die untersuchten Mineralsäuren, wird also nur sehr wenig gebunden. Beim Vergleich der Adsorption bei verschiedenen Korngrößen zeigte es sich, daß die Adsorption mit steigender Korngröße

Tabelle 1. *Adsorption von* HNO_3 *und* H_3PO_4 *an Wofatit F verschiedener Korngröße bei verschiedenen Konzentrationen.*

	Korngröße	0,2 n C_A	0,2 n C_E	0,2 n %	0,1 n C_A	0,1 n C_E	0,1 n %	0,05 n C_A	0,05 n C_E	0,05 n %
	Betrieb	19,58	19,52	—0,06	8,72	8,78	+0,06	9,12	9,14	+0,02
HNO_3	0,2—0,4	18,82	18,74	—0,08	8,30	8,28	—0,02	8,50	8,42	—0,08
	>0,2	18,98	18,78	—0,20	8,36	8,02	—0,34	9,10	8,72	—0,38
H_3PO_4	Betrieb	18,90	18,72	—0,18	9,78	9,50	—0,28	9,70	9,70	0,00
	0,2—0,4	18,16	18,04	—0,12	9,52	9,46	—0,06	9,34	9,22	—0,12
	>0,2	18,82	18,70	—0,12	9,66	9,74	+0,08	10,26	10,00	—0,26

C_A = Anfangskonzentration
C_E = Endkonzentration
% = Fehlerprozente, bezogen auf C_A.

zunimmt. Undeutlich nimmt bei allen untersuchten Korngrößen die Adsorption mit zunehmender Verdünnung der Säure zu (siehe Abb. 1).

Für die Anwendung von Harzaustauschern in der analytischen Chemie ergibt sich aus dem oben angeführten Untersuchungsbefund, daß eine Korngröße von 0,2—0,4 mm sich am günstigsten anwenden läßt. Bei

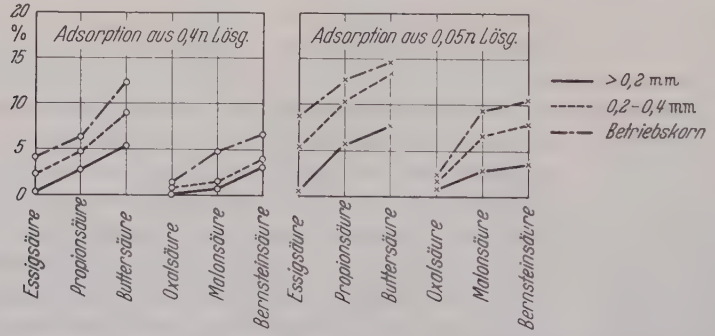


Abb. 1. Adsorption organischer schwacher Säuren durch H^+-aktivierten Wofatit F verschiedener Korngröße.

noch geringerer Korngröße ist wohl die unspezifische Adsorption noch geringer; jedoch ist hier die Filtriergeschwindigkeit so weit herabgesetzt, daß die Verwendung von noch kleinerem Korn als dem angegebenen aus diesem Grunde nicht empfehlenswert ist.

Aus dem Untersuchungsbefund ergibt sich, daß bei der Aufspaltung von Salzen starker Säuren keine störenden Nebeneffekte durch unpolare Adsorption zu erwarten sind. Bei der Aufspaltung von Salzen schwacher organischer Säuren besteht nach den oben angeführten Ergebnissen die Möglichkeit, daß durch unpolare Adsorption bei der alkalimetrischen Bestimmung des Anions Minusbeträge dann auftreten, wenn die Adsorption nicht reversibel ist, d. h. wenn die adsorbierte Säure nicht

quantitativ wieder ausgewaschen werden kann. Diese Verhältnisse wurden im folgenden untersucht.

Über eine aktivierte Wofatitsäule (Schichthöhe = 20 cm, Durchmesser = 3 cm) wurden je 50 ml etwa 0,2 n Säure filtriert und nachgewaschen. Das Filtrat wurde in Anteilen von je 25 ml unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1 n Natronlauge titriert.

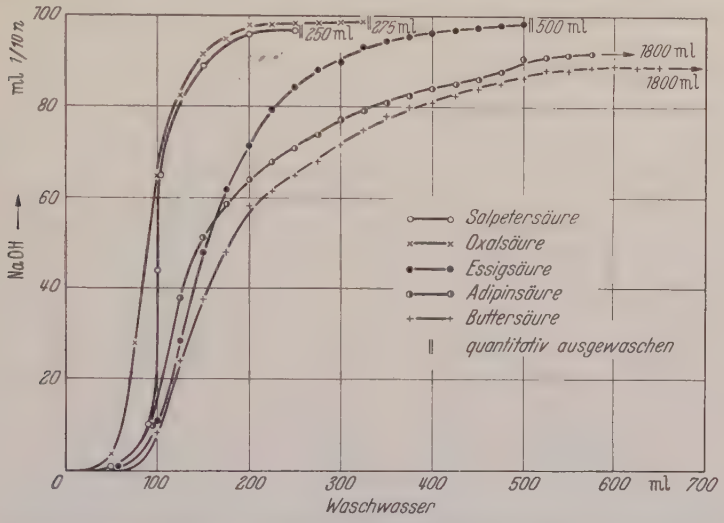


Abb. 2. Eluierungsgeschwindigkeit verschiedener Säuren aus Wofatit F, Betriebskorn, spezifische Belastung 5.

Untersucht wurden wieder die obengenannten Mineralsäuren bzw. organischen Säuren bei denselben Korngrößen. Hierbei wurde eine definierte Filtriergeschwindigkeit eingehalten, charakterisiert durch die spezifische Belastung. (Spezifische Belastung = durchgelaufenes Volumen pro Stunde, bezogen auf das Volumen des Harzaustauschers.)

Die Versuche wurden zunächst bei einer spezifischen Belastung von 5 durchgeführt, wobei allerdings die Korngröße von 0,2 nicht mit untersucht werden konnte, da sich infolge geringer Filtriergeschwindigkeit eine maximale spezifische Belastung von 3 erzielen ließ.

Abb. 2 zeigt den Verbrauch an Waschwasser bis zur vollständigen Entfernung der Säure aus der Säule bei Verwendung von Betriebskorn. Die Mineralsäuren und Oxalsäure waren bei maximal 250 ml Waschwasser quantitativ aus der Säule gespült. Die organischen Säuren benötigten zur quantitativen Entfernung eine um so größere Waschwassermenge, je höher ihr Molekulargewicht ist. So benötigte Essigsäure rund 500 ml, Buttersäure 1800 ml und Adipinsäure ebenfalls 1800 ml. Auch der Verlauf dieser Kurven zeigt, daß die zweibasigen organischen Säuren

sich leichter aus der Säule wieder auswaschen lassen als die entsprechenden einbasigen.

Abb. 3 zeigt das Ergebnis der gleichen Versuche unter unveränderten Bedingungen bei Verwendung einer Wofatitkörnung von 0,2—0,4 mm. Gegenüber der Verwendung von Betriebskorn ergibt sich ein deutlich

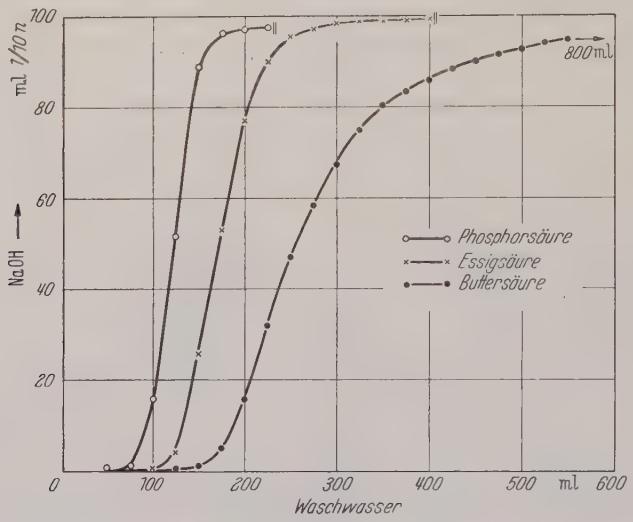


Abb. 3. Eluierungsgeschwindigkeiten verschiedener Säuren aus Wofatit der Korngröße 0,2 – 0,4, spezifische Belastung 5.

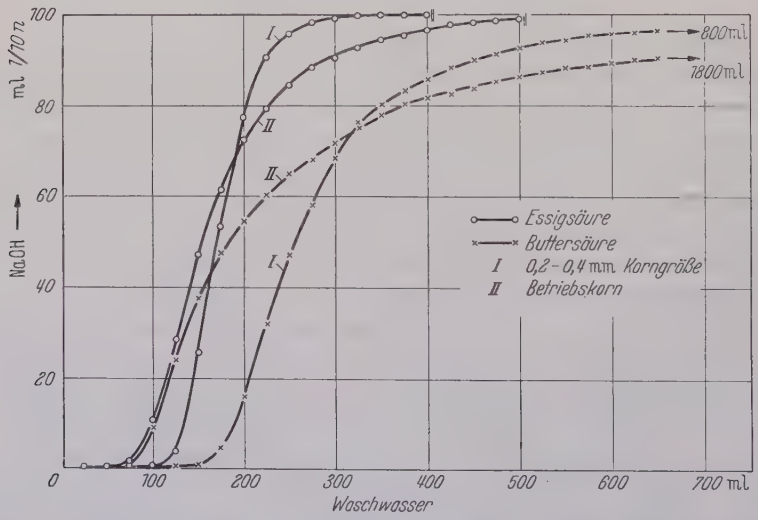


Abb. 4. Vergleich der Eluierungsgeschwindigkeit bei verschiedener Korngröße für Essig- und Buttersäure, spezifische Belastung 5.

steilerer Verlauf der Auswaschungskurven und somit eine wesentlich geringere Waschwassermenge, die bei den Mineralsäuren allerdings kaum ins Gewicht fällt, jedoch bei Essigsäure rund 20%, bei Buttersäure rund 45% beträgt. Die Tatsache, daß die Hauptmenge der Säure bei Verwendung von Betriebskorn etwas früher im Filtrat erscheint, obwohl dieses nach den Ergebnissen von Abb. 1 eine stärkere Adsorptionsfähigkeit aufweist, dürfte damit zu erklären sein, daß infolge der

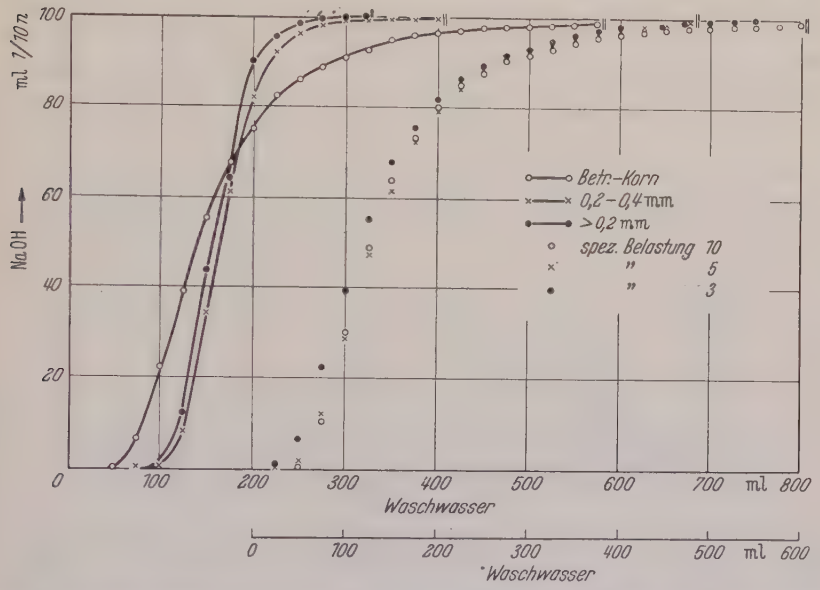


Abb. 5a. Eluierungsgeschwindigkeit bei verschiedener Korngröße für Essigsäure, spezifische Belastung 3.

Abb. 5b. Eluierungsgeschwindigkeit für Essigsäure — Betriebskorn — bei verschiedener spezifischer Belastung.

gleichmäßigeren Lagerung des Wofatits bei einer Körnung von 0,2—0,4 ein gleichmäßigerer Durchlauf erzielt wird, wobei sich die Konzentrationsgrenzen in der Säule weniger verwischen. Zum Vergleich des Ablaufs des Herauswaschens bei verschiedener Körnung ist der Verlauf der Eluierung bei verschiedener Körnung für Essigsäure und Buttersäure in Abb. 4 aufgetragen.

Abb. 5a und 5b zeigen den Verlauf des Auswaschens bei verschiedener spezifischer Belastung, und zwar bei einer solchen von 3, 5 und 10. Hieraus ist ersichtlich, daß bei Änderung der spezifischen Belastung, d. h. Änderung der Filtriergeschwindigkeit, innerhalb gewisser Grenzen sich keine wesentliche Änderung der Eluierung ergibt. Dies gilt natürlich nur hinsichtlich des Auswaschens der bei der Austauschreaktion ent-

standenen Säuren. Hiervon unberührt bleibt die Tatsache, daß bei überhöhter spezifischer Belastung erfahrungsgemäß die Aufspaltung von Salzen nicht mehr quantitativ verläuft.

Abb. 6 zeigt das Ergebnis von Versuchen, die Auswaschgeschwindigkeit durch eine umgekehrte Durchlaufrichtung gegebenenfalls zu erhöhen. Es stellt sich jedoch hierbei heraus, daß bei Verwendung einer Vorrichtung, die das Durchspülen durch die Wofatitsäule von unten

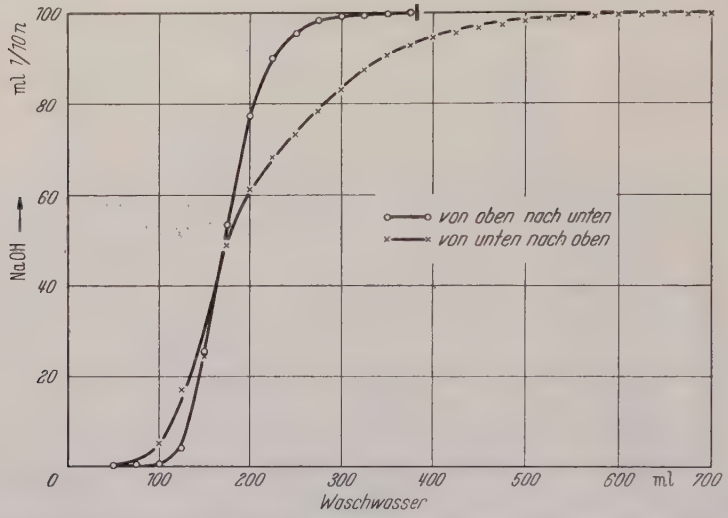


Abb. 6. Eluierungsgeschwindigkeit bei verschiedener Durchflußrichtung für Essigsäure, spezifische Belastung 5.

nach oben ermöglichte, die Eluierungszeiten nicht unbeträchtlich zunahmen. Verantwortlich dafür dürfte der Umstand sein, daß sich bei umgekehrter Durchlaufrichtung die Konzentrationsgrenzen innerhalb der Säule immer wieder verschieben. Außerdem muß notwendigerweise immer mit einem gewissen toten Raum an Waschwasser gerechnet werden, der das Ergebnis ungünstig beeinflussen dürfte.

Aus den oben angeführten Untersuchungsergebnissen ergibt sich für die Verwendung von Harzaustauschern für analytische Zwecke (Aufspaltung von Salzen und alkalimetrische Bestimmung der freien Säuren) eine zweckmäßige Korngröße von 0,2—0,4 mm unter Anwendung einer Säule, die den Durchlauf von oben nach unten ermöglicht, und der wichtige Umstand, daß bei der Aufspaltung von Salzen schwacher organischer Säuren darauf zu achten ist, daß zur quantitativen Eluierung genügende Mengen von Waschwasser angewandt werden.

Die Ergebnisse der unter Fußnote 1 zitierten Arbeit bezüglich der Aufspaltung von Natriumacetat sind in diesem Sinne zu korrigieren.

Zusammenfassung.

Es wurde das Verhalten des Harzaustauschers Wofatit F (Kationenaustauscher) bei verschiedenen Korngrößen hinsichtlich seiner unpolaren Adsorptionsfähigkeit für verschiedene Säuren untersucht. Mineralsäuren werden kaum adsorbiert, hingegen werden schwache organische Säuren mit zunehmendem Molekulargewicht steigend adsorbiert. Die einbasigen werden stärker als zweibasige gebunden, Oxalsäure verhält sich wie Mineralsäuren; die Adsorption steigt mit zunehmender Korngröße des Wofatits, sie ist reversibel, durch steigende Mengen Waschwasser werden die adsorbierten Säuren quantitativ eluiert. Der Einfluß der spezifischen Belastung auf die Eluierungsgeschwindigkeit ist nicht nennenswert. Durchflußrichtung von unten nach oben verringert die Eluierungsgeschwindigkeit.

Meinem chemisch-technischen Assistenten, Herrn GERHARD PUTZE, danke ich für die ausgezeichnete Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen.

Diplomchemiker Dr. KARL ERLER, (15b) Jena, Herderstraße 22.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol.

Von

ANGELO CASTIGLIONI.

(Eingegangen am 17. März 1950.)

Im Jahre 1891 beschrieb J. V. JANOVSKY[1] eine Farbreaktion zwischen Aceton und Dinitro-Verbindungen in Gegenwart von Alkali und verwendete sie zur Untersuchung der Dinitro-Verbindungen in Gegenwart der Mononitro-Verbindungen. BÉLA VON BITTÓ[2] dehnte die Reaktion auf Aldehyde und andere Ketone aus, indem er deren Verhalten gegenüber m-Dinitrobenzol prüfte und für die verschiedenen Verbindungen die Färbungen, die sie annehmen, angab. Nach BÉLA VON BITTÓ zeigen nicht alle Aldehyde und Ketone diese charakteristischen Färbungen. Unter den aliphatischen Aldehyden zeigen Formaldehyd und Chloral die Färbung nicht, und unter den aromatischen ergeben Benzaldehyd und Vanillin keine Färbung, ebensowenig reagiert Furfurol. Die Reaktion wurde von neuem geprüft von F. REITZENSTEIN und G. STAMM[3], die die von Aceton und einer Reihe von Dinitro-Verbindungen aufgewiesenen Färbungen beschrieben. Besonders haben sie die Reaktion

zwischen Aceton und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in Gegenwart von Alkali untersucht und auch die erhaltene Verbindung beschrieben. O. RUDOLPH[4] beschrieb die mit Aceton von einigen Trinitroderivaten gezeigten Färbungen, und R. W. BOST und F. NICHOLSON[5] erstreckten die Prüfung auf eine große Reihe von Mono-, Di- und Trinitroderivaten. M. PÉRONNET und R. TRUHAUT[6] machten darauf aufmerksam, daß, wenn man in der Wärme statt in der Kälte arbeitet, wie dies BÉLA VON BITTÓ tat, auch Formaldehyd, Chloral, Benzaldehyd und Furfurol charakteristische Färbungen aufweisen. Die Reaktion wurde von MOREL und CHAVASSIEU[7] und von A. CASOLARI[8] zum Nachweis einiger Osen, und von ILSE ANTENER[9] zum Nachweis der Ranzigkeit der Fette und Öle verwendet.

Im Laufe einiger Untersuchungen zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen in einer Mischung, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß — wie schon gesagt — in der Kälte einige Aldehyde mit den Dinitro-Verbindungen keine charakteristische Färbung aufweisen, verfolgte ich den Gang der Reaktion bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei Aldehyden oder einem Aldehyd und einem Keton zum Zwecke, ein in einigen Fällen nützliches Erkennungsmittel zu bekommen. Es wurden die Nachweise von Acetaldehyd bzw. Aceton in Gegenwart von Formaldehyd und des Acetons in Gegenwart von Furfurol in Betracht gezogen.

Als Reagens diente eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von m-Dinitrobenzol in 95%igem Alkohol.

Die Proben wurden ausgeführt, indem man zu etwa 1 ml der zu analysierenden wäßrigen Lösung 3 ml 95%igen Alkohol, 2 ml 10%ige Natronlauge und die Menge der gesättigten alkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol hinzufügte, die weiter unten für die einzelnen Proben angegeben ist.

In Gegenwart von nicht zu kleinen Mengen von Aceton und Acetaldehyd und 1 ml von 40%igem Formaldehyd erscheint unter Verwendung von 1 ml gesättigter alkoholischer Lösung von m-Dinitrobenzol sofort eine Rosafärbung, die mit der Zeit an Intensität zunimmt und bei Aceton rotbraun und bei Acetaldehyd braun wird. Bei kleinen Mengen von Acetaldehyd oder Aceton verzögert das Vorhandensein des Formaldehyds das Auftreten der Färbung, und in jedem Falle ist die schließliche Intensität der Färbung geringer als die, welche man mit der gleichen Menge Acetaldehyd oder Aceton bei Abwesenheit von Formaldehyd erzielt. Einen Einfluß hat auch die verwendete Menge von m-Dinitrobenzol, man kann eine größere Empfindlichkeit erreichen, wenn man größere Dosen von m-Dinitrobenzollösung anwendet. Bei Verwendung von 3 ml einer gesättigten alkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol bemerkt man nach 15 min langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Erscheinen einer deutlichen Rosafärbung, auch wenn in 1 ml 40%igem

Formaldehyd nur 0,0004 g Aceton oder Acetaldehyd vorhanden sind. Innerhalb des angegebenen Zeitraumes bleiben die nur Formaldehyd enthaltenden Lösungen bei gleicher Behandlung vollkommen farblos; nach mehreren Stunden erscheint jedoch auch in diesen Lösungen in der Kälte eine violette Färbung. Immerhin ist es zweckmäßig, gleichzeitig mit der analytischen Untersuchung eine Vergleichsprobe mit 1 ml einer 40%igen Formaldehydlösung anzustellen.

Was die gleichzeitige Gegenwart von Aceton und Furfurol betrifft, ist zu bemerken, daß die gleiche Menge Aceton in Gegenwart von Furfurol eine intensivere Färbung gibt als in Gegenwart von Formaldehyd und auch als in Acetonlösung allein. Wenn man mit nicht zu kleinen Mengen von Aceton und 1 ml wäßriger Lösung von 1%igem Furfurol den angegebenen Modalitäten gemäß verfährt und 1 ml gesättigte alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzol verwendet, erscheint sofort eine Rosafärbung, die sich mit der Zeit bis zu Blutrot verstärkt. Auch in diesem Falle wird die Färbung bei zunehmender Menge von m-Dinitrobenzol intensiver, doch da auch das Furfurol allein sofort eine braune Färbung zeigt, die ebenfalls mit zunehmender Menge von m-Dinitrobenzol stärker wird, ist es nicht ratsam, viel m-Dinitrobenzollösung zu verwenden. Übrigens erhält man bei Verwendung von 1 ml alkoholischer Lösung von m-Dinitrobenzol nach 15 min Abstehen noch eine deutliche Orangefärbung, wenn in 1 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Furfurol nur 0,00008 g Aceton vorhanden sind. Das Furfurol allein zeigt unter gleichen Bedingungen nur eine leichte braune Färbung. Auch in diesem Falle ist es zweckmäßig, gleichzeitig mit der Analyse eine Vergleichsprobe unter Einhaltung gleicher Bedingungen mit 1 ml einer Furfurollösung zu machen. Bei längerem Stehenlassen ergeben auch reine Furfurollösungen eine veilchenblaue Färbung.

C. Willgerodt[10] hatte beobachtet, daß man durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff eine rote Flüssigkeit erhält. Die späteren Untersuchungen von J. J. Blanksma[11], W. Borsche und D. Rantscheff[12], D. Maron und Ch. Fox[13] und von H. W. Talm[14] bewiesen, daß das alkalische Xanthogenat, das sich durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die alkoholische Kalilauge bildet, mit 1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol reagiert, indem es 2,4-2′,4′-tetranitro-diphenyl-disulfid und 2,4-2′,4′-tetranitrodiphenylsulfid erzeugt: In Gegenwart eines Überschusses von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol entsteht fast ausschließlich das Sulfid.

Ich untersuchte, inwieweit die Reaktion zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffes Verwendung finden kann, wenn man in der Kälte auf alkoholische Lösungen von Schwefelkohlenstoff eine wäßrige 10%ige Lösung von Natriumhydroxyd und eine gesättigte Lösung von 1-Chlor-

2,4-dinitrobenzol in 95%igem Alkohol einwirken läßt. Um die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffes in Thiocarbonat zu erleichtern, auch wenn die Schwefelkohlenstoffmenge gering ist, arbeitete ich nach den Angaben von F. Feigl und K. Weisselberg[15] in Gegenwart von Formaldehyd; Formaldehyd allein zeigt in der Kälte in Gegenwart von Alkali mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol keine Färbung.

Wenn man zu 1 ml der alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff 2 oder 3 Tropfen 40%igen Formaldehyds, 1 ml einer Natriumhydroxydlösung und 1 ml einer alkoholischen Lösung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol hinzufügt, bemerkt man nach 10 min eine deutliche orange-gelbe Färbung gegenüber der citronengelben, die das Reagens in Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff erzeugt. Die Reaktion tritt noch bei Anwendung von 0,0003 g Schwefelkohlenstoff ein.

Literatur.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 971 (1891). — [2] Lieb. Ann. **269**, 377 (1892); vgl. diese Z. **32**, 351 (1893). — [3] J. prakt. Chem. **81**, 167 (1910). — [4] Diese Z. **60**, 239 (1921). — [5] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 190 (1935); vgl. diese Z. **108**, 50 (1937) — [6] Bull. Soc. chim. France (4), **53**, 1464 (1933); vgl. diese Z. **102**, 291 (1935). — [7] Compt. rend. **143**, 966 (1906). — [8] Ann. Chim. appl. **29**, 77 (1939). — [9] Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **28**, 305 (1937); vgl. diese Z. **116**, 442 (1939). — [10] Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 768 (1879). — [11] Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 408 (1901). — [12] Lieb. Ann. **379**, 161 (1911). — [13] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2782 (1915). — [14] Rec. trav. chim. Pays-Bas **47**, 786 (1928). — [15] Diese Z. **83**, 101 (1931).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, piazza V. Arbarello 8, Turin (Italien).

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Lang. Ursula Feldmann. A. Eichler. R. Poetzelberger. J. van Calker. A. Trofimow. R. Klockmann. H. Zellner.

Propylendiamin-Eisen(II)-sulfat-4-Hydrat, $(NH_2)_2(CH_2)_3H_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$ vom Molekulargewicht 396,18 wird von A. J. Nutten[1] *als neuer Standard für die Oxydimetrie* empfohlen. Das analog zusammengesetzte Äthylendiaminsalz wurde bereits von K. P. Caraway und R. E. Oesper[2] als Ursubstanz verwendet. Zur Darstellung des neuen Standards arbeitet man in Anlehnung an das Verfahren von H. Grossmann und H. Schück[3] wie folgt.

60 ml 6 n Schwefelsäure fügt man zu 10 g Propylendiamin und trägt 37,6 g gereinigtes Eisen(II)-sulfat-7-Hydrat ein[4]. Man verdünnt die angesäuerte Lösung mit Wasser auf 300 ml, fügt allmählich 300 ml Äthanol zu, während man beständig umrührt, filtriert unter Absaugen und wäscht mit 50%igem Äthanol. Der Niederschlag wird in schwach angesäuertem Wasser gelöst und mit so viel Äthanol bei gutem Umrühren versetzt, daß das Verhältnis Lösung : Äthanol 3 : 2 beträgt. Der erhaltene Niederschlag wird filtriert, zuerst mit 65%igem, dann mit 95%igem Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 75%.

Das so dargestellte Salz ist blaßgrün, es ist homogen und seine Zusammensetzung erwies sich als formelgerecht. Es ist unter den normalen Bedingungen im Laboratorium vollkommen beständig und bleibt auch bei 12 Std langem Erhitzen auf 50° unverändert. Bei der Titerstellung von Permanganat-Lösung, Cer(IV)-sulfatlösung und Dichromatlösung gegen das neue Salz ergaben sich genaue Werte. In wäßriger Lösung zeigt das Propylendiamin-Salz ebenso wie das Äthylendiaminsalz die gleiche Abnahme des Reduktionswertes wie andere Eisen(II)-Salze. R. Lang.

5,6-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin ist als Eisen(II)-Komplex (Dimethylferroin) nach den Untersuchungen von G. F. Smith und W. W. Brandt[5] ein geeigneter Redox-Indikator für die Bestimmung von Eisen mit Dichromat. Das Oxydationspotential in molarer Schwefelsäure liegt bei 0,97 Volt. Die Titration von Eisen(II)-salz mit Dichromat kann in 1 m

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 433 (1949).

[2] J. Chem. Educat. **24**, 235 (1947); vgl. diese Z. **129**, 166 (1949).

[3] Z. anorg. Chem. **50**, 26 (1906).

[4] Man reinigt das Eisen(II)-sulfat durch Lösen in schwach angesäuertem Wasser, Fällen mit Äthanol, Filtrieren und Trocknen an der Luft.

[5] Analytic. Chemistry **21**, 948 (1949).

bis 2 m schwefel- oder salzsaurer Lösung in An- oder Abwesenheit von Phosphorsäure durchgeführt werden. Der Farbumschlag erfolgt in salzsaurer Lösung von orange nach grün, in schwefelsaurer Lösung von rot nach gelblich grün. Der Farbumschlag büßt durch mehrfaches Hin- und Zurücktitrieren nicht an Schärfe ein. Auch durch einen Überschuß an Oxydationsmittel wird der Indikator nicht zerstört. 0,05 ml einer 0,025 m Lösung von Dimethylferroin in 150 ml Lösung sind ausreichend.

Die Dimethylferroinlösung besitzt ein Maximum der Lichtabsorption bei 520 mμ. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Der molare Extinktionskoeffizient ist mit 12,560 höher als bei anderen bekannten Phenanthrolin-Derivaten. Ursula Feldmann.

Zur Bereitung von N-Phenylanthranilsäure-Indikatorlösung ersetzen E. Bishop und A. B. Crawford[1] das gewöhnlich dafür verwendete Natriumcarbonat durch Natriumhydroxyd. Die damit hergestellten Lösungen bleiben monatelang klar, dunkeln nicht nach und zeigen erst nach Monaten Schimmelbildung (Aspergillus niger). Ein Zusatz von Thymol verhindert wohl die Schimmelbildung, verbraucht aber Oxydationsmittel beim Titrieren und verschlechtert die Erkennung des Endpunktes. Chloroform verhindert die Schimmelbildung nicht.

Zur Herstellung der Lösung werden 0,25 g des Indikators mit 12 ml 0,1 n Natronlauge erwärmt und die Lösung auf 250 ml verdünnt.

Der Indikatorfehler der N-Phenylanthranilsäure ist nicht unbeträchtlich, indem 0,5 ml 0,005 m Indikatorlösung bis 0,04 ml 0,1 n Oxydationsmittel (Kaliumdichromat) verbrauchen. A. Eichler.

Spektralanalyse. Der *Niederspannungsfunken* als Lichtquelle bei der quantitativen Spektralanalyse kann nach J. Mika, F. Macher und B. Vorsatz[2] auch mit Wechselstrom und ohne mechanische Unterbrecher bei sehr großer Kapazität Verwendung finden, wenn ein Hochfrequenzstrom die Zündung herbeiführt. Mittels Taumel- und Drehspiegel wird die Abhängigkeit von Funkenfolge und Spektralcharakter von der Selbstinduktion, der Kapazität, dem Elektrodenabstand, der Stromstärke im Entladungskreis untersucht und tabellarisch wiedergegeben. Die Spannung ist ohne Einfluß. Eine Figur zeigt das Schaltschema.
R. Poetzelberger.

Die umstrittene Frage, ob die spektrochemischen Analysenverfahren für *Schiedsanalysen* brauchbar seien, läßt sich nach H. Kaiser[3] in die drei Problemkreise aufspalten: Genauigkeit, Eichung und Repräsentation. Die Genauigkeit der Verfahren läßt sich durch die aus einer großen Zahl von Einzeluntersuchungen ermittelte „Streuung" berechnen. Für die Eichung der Verfahren sind Proben mit bekannten Gehalten erforderlich, deren Herstellung für die Anwendung bei Schiedsanalysen besondere Vorschriften erfordert. Schließlich muß durch besondere Maßnahme zur Homogenisierung sichergestellt werden, daß die wenigen

[1] Analyst **74**, 365 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 228 (1949).
[3] Z. Erzbergbau **2**, 250 (1949).

für eine spektralanalytische Untersuchung verbrauchten Milligramm des Analysenmaterials der tatsächlichen Zusammensetzung der gesamten oft sehr großen Probe entsprechen. Wenn so von Fall zu Fall besondere Arbeitsvorschriften festgelegt werden, besteht die Möglichkeit, sie nach kritischer Prüfung als Schiedsverfahren anzuerkennen.

Über die *spektrochemischen Methoden*, die bei der British Non-Ferrous Metals Research Association zur Analyse der verschiedenen metallischen Proben angewandt werden, berichtet P. T. Beale[1]. Als Lichtquelle dient eine durch Hochfrequenzstoß ausgelöste Gleichspannungs-Kondensator-Entladung bei einer Spannung von 310 Volt. Durch passende Wahl von Kapazität, Selbstinduktion und Widerstand kann der Entladungscharakter funken- oder bogenähnlicher gemacht werden. In manchen Fällen hat sich Graphit als Gegenelektrode bewährt, die als positiver Pol geschaltet wird. Nach einer eingehenden Beschreibung der optischen Apparatur und des bekannten Arbeitsganges werden in Tabellenform Arbeitsvorschriften für folgende Analysenaufgaben gegeben: Aluminium und Aluminium-Legierungen zu analysieren auf Fe, Si, Mn, Mg, Cu, Ni, Zn, Pb, Ti; Messing 70/30 und 60/40 zu analysieren auf Fe, Ni, Pb, Sn, Bi, Al, Mn; Nickel zu analysieren auf Mn, Si, Fe, Co, Mg, Cu; Zink und Zinklegierungen zu analysieren auf Pb, Sn, Cd, Fe, Cu; Zinn zu analysieren auf Sb, Pb, Fe, Bi, Cu, Ag, As, Cd, Ni, In, Zn. Schließlich werden noch die Bestimmung von Te in Pb, von Ca in Mg und MG7, Sn und Sb in Pb sowie Al in Kanonenmetall behandelt.

Ein neues Verfahren zur *spektrographischen Analyse von Bronzen* wird von R. Berta und A. Palisca[2] angegeben. Die bekannte Beeinflussung der Ergebnisse spektrochemischer Analysen durch Oxydationsvorgänge macht sich auch bei der Analyse der Kupferbronzen bemerkbar. Der Funkenübergang kann wesentlich dadurch stabilisiert werden, daß eine Kohlegegenelektrode verwendet wird. Bei den Bronzen erweist sich die Verwendung einer Wismut-Gegenelektrode, die bei einem Durchmesser von 5 mm mit einer Neigung von etwa 30° konisch bis auf 1 mm ⌀ abgedreht wird, als besonders wirksam, um ein gleichmäßiges Abfunken der Elektrodenoberfläche zu erzielen. Auf drei Aufnahmen sind die Unterschiede in der Abarbeitung der Elektroden deutlich zu erkennen. Auf dieser Grundlage werden dann eingehende Arbeitsvorschriften mitgeteilt zur Bestimmung von Zinn, Blei, Zink, Eisen und Nickel in Kupferbronzen. Der mittlere relative Fehler der Bestimmungen liegt bei den verschiedenen Legierungen und Elementen in der Größenordnung von 1 bis 4%.

Zur quantitativen *spektrochemischen Analyse von Cr-Ni (18/8)-Stahl* mit dem Hilger-Medium-Spektrographen benutzt J. Eeckhout[3] das Verfahren der Lösungsanalyse auf Kohleelektroden nach Scheibe-

[1] Metal Ind., Lond. **75**, 43 u. 49 (1949).
[2] Metallurgia ital. **41**, 128 (1949).
[3] Analytica Chimica Acta **3**, 377 (1949).

Rivas unter Verwendung eines Pfeilsticker-Wechselstrom-Abreißbogens. Die Analyse erfolgt nach der Standardmethode, wobei folgende Linienpaare zur Auswertung herangezogen werden: Cr 2905,50/Fe 2872, 33; Ni 3315, 67/Fe 3399, 33; Mn 2949,21/Fe 2957, 37; Ti 3088, 03/Fe 3083, 74; Mo 3170, 34/Fe 3083, 74; Cu 3273, 96/Fe 3219, 58; Nb 3130, 8/Fe 3116, 6. Der mittlere Fehler der Einzelmessung schwankt für die verschiedenen Elemente zwischen 2,9 (für Ni) und 9,4% (für Nb).

A. J. Boyle, T. Whitehead, E. J. Bird, Th. M. Batchelor, Lloyd T. Iseri, S. D. Jacobson und G. B. Myers[1] behandeln den Gebrauch der Emissionsspektrographie für die *quantitative Bestimmung von Na, K, Ca, Mg und Fe in Plasma und Urin.*

Zunächst wird die organische Substanz auf chemischem (nassem) Wege zerstört. Dem so vorbereiteten Analysengut wird als Vergleichselement Lithium zugesetzt. In die Lösung taucht die Unterseite eines um seine horizontale Achse rotierenden kreisrunden Scheibchens aus Kohle von ½ Zoll Durchmesser und 1/8 Zoll Breite. Das auf diese Weise immer neu durch das Analysenmaterial benetzte Rädchen dient als untere Elektrode der Analysenfunkenstrecke, in der ein hochgereinigter Graphitstab als obere Elektrode verwendet wird. Zur elektrischen Anregung dient ein Hochspannungsfunkenerzeuger der Applied Research Laboratories. Vor der Berührung des Scheibchens mit der Lösung wird 40 sec vorgefunkt; wenn das Scheibchen in der Flüssigkeit rotiert, wird nochmals vorgefunkt, und schließlich folgen 3 Aufnahmen von je 40 sec Belichtungszeit. Unter Verwendung der Li-Linie 3232,6 Å als Bezugslinie werden dann Eichkurven für Mg (2783,0Å), Ca (3179,3Å), K (4044,1Å), Na (3302,3Å) und Fe (3020,6Å) aufgestellt, nach denen die Auswertung erfolgt. Es ergeben sich im Plasma folgende Gehalte, ausgedrückt in Milliäquivalent der verschiedenen Metalle pro Liter (berechnet vom Referenten als Mittelwert aus je 7 Meßwerten *einer* Probe) Na 130,3; K 5,23; Ca 5,03; Mg 2,5; Fe 0,036. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen bei den wenigen angegebenen Zahlen etwa ± 5%.

Die spektrochemische Untersuchung kleinster Flächenzonen wird nach P. Klinger und O. Schliessmann[2] dadurch ermöglicht, daß diese durch Lochblenden aus Quarz oder Rubin mit Durchmessern bis herab zu 10 μ abgedeckt werden. Durch diese Öffnungen schlagen Mikrofunken eines gesteuerten Hochspannungsfunkenerzeugers der üblichen Bauart, dem primärseitig 870 Ω bzw. 270 Ω vorgeschaltet werden. Sekundärseitig wird er mit Kapazitäten von 600 bzw. 800 cm, einer Selbstinduktion von 400000 cm und einem in Reihe mit der Funkenstrecke geschalteten Wasserwiderstand von 1500 Ω betrieben. Der so entstehende Fadenfunken wird 5 mm vor dem Spektrographenspalt angeordnet. Es ergibt sich eine so hohe Lokalisierungsschärfe, daß in einzelnen Fällen nur die Spektren kleinster Einschlüsse erhalten werden, deren Zusammensetzung so neben der der Grundsubstanz deutlich erkannt werden kann.

J. van Calker.

Zur lokalen Spektralanalyse von wenig legiertem Stahl arbeitet man nach N. G. Isaev[3] an der zu untersuchenden Fläche mit einer Funken-

[1] J. Labor. a. clin. Med. **34**, 625 (1949).
[2] Arch. Eisenhüttenwes. **20**, 219 (1949).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 1010 (1949) (Russisch).

strecke von 0,3 mm. Der lokale Funken wird zwischen einer spitzen Silberelektrode und einem beweglichen ebenen Schliff der zu untersuchenden Legierung gebildet. Das Spektrum wird kontinuierlich auf einer beweglichen photographischen Platte aufgenommen. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung wird in 3 Std ein 70 mm breites Spektrogramm erhalten, dessen Auswertung graphisch nach Arbeitsdiagrammen erfolgt. A. Trofimow.

D. M. Smith und G. M. Wiggins[1] bestimmten empirisch die *wichtigsten Linien im Bogenspektrum der seltenen Erden* und versuchten, schwache Linien mit Verunreinigungen zu identifizieren.

Als Elektrodenmaterial wurden reiner Graphit und reine Silberstäbe benutzt. Zur Registrierung der Spektren diente ein vollautomatischer Hilger-Spektrograph. Erfaßt wurde das Wellenlängengebiet 2960 bis 6000 Å.E. Als Plattenmaterial dienten Ilford-Spezialplatten (panchromatisch). Die Hauptlinien sämtlicher seltenen Erden sind in der Originalarbeit angegeben.

Zur Identifizierung der Verunreinigungen wurden M.I.T.-Wellenlängentabellen benutzt. Wichtige Übereinstimmungen zwischen schwachen Linien mit starken anderer Elemente wurden in einer Tabelle registriert. Die höchste Empfindlichkeit ist geboten bei Benutzung von Graphitelektroden, nur muß man hierbei das Auftreten von Cyanbanden berücksichtigen, die zum Teil wichtige Linien verdecken können. Dies vermeidet man durch Benutzung eines A.C.-Bogens von 8—10 Amp. zwischen reinen Silberelektroden, nur ist hier die Empfindlichkeit erheblich herabgesetzt, so daß schwache Linien nicht gefunden werden.

G. M. Wiggins[2] beschreibt eine Methode zur *Unterdrückung der Cyanbanden im Kohlebogenspektrum* der seltenen Erden.

Vorbereitung der Probe: Ein Tropfen reine Natriumsilicatlösung wird zu 10 bis 20 mg Substanz (meist Oxyde der seltenen Erden) gegeben; die Mischung wird bis zur Trockenheit evakuiert und gründlich in einer Achatreibschale verrieben. Die Bogenelektroden bestehen aus reinen Kohlestäben von ¼ inch (= 0,635 cm) Durchmesser. Das Pulver wird in eine Vertiefung (0,635 cm tief, Durchmesser 0,314 cm) gedrückt, die sich in der unteren, positiven Elektrode befindet. Es wird ein konstant brennender D.C.-Bogen benutzt mit 5,6 Ampere. Die Cyanbildung wird verhindert, indem man die Entladung in einer Wasserdampfatmosphäre vornimmt. Zu diesem Zweck werden die Elektroden von einer kleinen Aluminiumhülle mit Deckel umgeben. Der Dampf wird erzeugt in einem Kolben (1 l) kochenden Wassers. Die Funkenstrecke beträgt 3 mm. Zur Registrierung dient ein vollautomatischer Littrow-Spektrograph, eingestellt auf die Wellenlängen 2960 bis 6000 Å. Spaltbreite 0,005 mm. Als Plattenmaterial dienen Ilford-Spezialplatten. Die Belichtungszeiten waren 10, 20 und 30 sec bei konstantem Bogen. Die Platten wurden 3 min in I.D.2-Entwickler unter Schaukeln der Schale entwickelt.

Empfindlichkeit: Dysprosium, Gadolinium, Lanthan, Yttrium und Ytterbium können in Mengen von weniger als 0,1% nachgewiesen werden. Ähnlich ist die Empfindlichkeit für Erbium, Europium und Holmium. Cer, Neodym, Praseodym und Samarium scheinen weniger empfindlich zu sein, und Thulium wurde nicht untersucht. Ursula Feldmann.

[1] Analyst 74, 95 (1949).
[2] Analyst 74, 101 (1949).

Infrarot-Spektroskopie. F. R. Cropper und A. Hamer[1] geben einen *Überblick über die Anwendung der Infrarot-Spektroskopie* in der analytischen Chemie. Die Verfasser berichten zunächst über Apparate und Methoden und geben zahlreiche Literaturhinweise. Besprochen wird 1. ein „Einzelstrahlapparat", bei dem Hohlspiegel (statt Linsen), ein Steinsalzprisma (in Autokollimation) Verwendung finden; das Licht fällt auf eine Thermo- oder Photozelle oder ein Bolometer, deren Strom einem photogr. Registriergerät zugeführt wird. 2. zur Ausschaltung störender H_2O- und CO_2-Banden wird ein „Doppelstrahlinstrument" zur Vergleichsmessung zweier verschieden absorbierender Medien verwendet. Über Prismenmaterial werden einige Angaben gemacht und auf Literatur verwiesen. Neben NaCl (verwendbar bis 15 μ) kommen Quarz, CaF_2, LiF, KCl und KBr, (letzteres bis 25 μ) in Betracht. Es folgen Angaben über geeignete Zellen. 3. Ein Analysator ohne Dispersionssystem mit 2 Vergleichskammern für Gase wird beschrieben.

Auf dem Gebiet der *qualitativen Analyse* dient die Infrarot-Spektroskopie vorwiegend zur Identifizierung reiner unbekannter Stoffe durch Vergleich mit den Spektren von bekannten Stoffen gleichen Typus. Dazu ist eine Sammlung von Vergleichsspektren notwendig, welche unter ähnlichen Versuchsbedingungen gewonnen wurden. Man kann das Verfahren auch anwenden, um die Bestandteile einer Mischung festzustellen, vorausgesetzt, daß das Gemenge nicht zu komplex ist und daß keine intermolekularen Effekte vorhanden sind. Die Infrarotspektren der Mischungen sind gewöhnlich additiv, und die Absorptionsbanden der Bestandteile sind in dem Spektrum der Mischung zu finden. Eine weitere Anwendung hat die Infrarot-Spektroskopie bei der Reindarstellung von Stoffen gefunden. Das Fortschreiten der Reinigungen läßt sich an dem Schwächerwerden der Banden der Verunreinigung verfolgen.

Die *quantitative Analyse* kann mit Hilfe von Eichkurven ausgeführt werden, die man mit bekannten Gemischen der zu bestimmenden Stoffe aufstellt. Man untersucht flüssige Proben direkt oder verdünnt mit Lösungsmitteln, die für die verwendeten Wellenlängen durchlässig sind. Das Verfahren hat bisher u. a. Anwendung zur Analyse von Kohlenwasserstoffmischungen gefunden, die auf andere Art schwer zu analysieren sind. Auch die Isomeren, Xylole oder Kresole sind mit Erfolg bestimmt worden. Von praktischer Bedeutung ist die Bestimmung der Isomeren von Hexachlorcyclohexan[2] und von D.D.T.[3].

Auch feste Stoffe können in dünnen Schichten (Filmen) untersucht werden (Beispiel Penicillin), ebenso ist das Verfahren zur Untersuchung von Gasen (CO_2, H_2O-Dampf, Äthylenglykol, Kohlenwasserstoffe usw.) angewendet worden.

Die Reproduzierbarkeit der quantitativen Infrarot-Analyse ist weitgehend abhängig von der Natur des untersuchten Materials. Selbst unter günstigen Bedingungen wird man selten eine bessere Übereinstimmung als $\pm$ 1% für die Hauptbestandteile finden.

Endlich sind mittels Infrarot-Spektroskopie auch Analysen von Molekül-Strukturen möglich, da gewissen Atomgruppen, besonders in Kohlenwasserstoffen, bestimmte Absorptionsbanden entsprechen. R. Poetzelberger.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 169 (1949).

[2] Daasch, L. W.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **19**, 779 (1947); vgl. diese Z. **129**, 454 (1949).

[3] Downing, J. R., W. V. Freed, I. F. Walker, u. G. D. Patterson: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 461 (1946).

Ein pneumatisch wirkendes Detektorgerät für die Infrarot-Gasanalyse, das sich aus meist vorrätigen Mitteln des Laboratoriums und ohne Ansprüche an besondere Geschicklichkeit zusammenbauen lassen soll, wird von R. D. Miller und M. B. Russell[1] beschrieben. Als Einleitung dieser Arbeit werden die verschiedenen Prinzipien erläutert, nach denen sich Messungen der Absorption bestimmter Infrarotgebiete und aus solchen Banden die Analyse unbekannter Gasgemische durchführen lassen. Sie gliedern sich im wesentlichen in sogenannte „*negative*" und in „*positive* Filtermethoden" (vgl. hierzu auch die spätere Fußnote[2]); sie beruhen, der Wellenlänge der Strahlung entsprechend, sämtlich auf der Messung von nach dem Passieren der Gasprobe resultierenden Wärmeeffekten bzw. Wärmedifferenzen[2], zu deren Erkennung sie daher eines thermometrischen Detektors, wie z. B. einer Differential-Thermosäule oder eines Bolometers, bedürfen. Ein weiteres hierzu geeignetes, und zwar *pneumatisches* Detektorprinzip besteht in der Verschiebung eines capillaren Tropfens (Diäthylphthalat) zwischen größeren, ungleich erwärmten Gasräumen, deren Wärmedifferenz sich z. B. daraus ergibt, daß von zweien die Räume treffenden Strahlen eines Strahlen*paares* jeweils *nur einer* absorptiv geschwächt wird, während der zweite als Vergleichsstrahl dient. Von einer dieser Methoden (dem „Einwegverfahren") machen auch die Verfasser Gebrauch. Das Detektorgerät wird in seiner Konstruktion, Handhabung, Eichung und in den wichtigsten Fehlerquellen eingehend beschrieben; bezüglich der zahlreichen Einzelheiten muß allerdings auf die Originalarbeit verwiesen werden. Da die Verschiebung des „Indikatortropfens" relativ gering ist (Beispiel: 0,03% CO_2 = 1 mm), empfiehlt sich entweder mikroskopische Beobachtung bei schwacher, etwa 50facher Vergrößerung oder z. B. Hinzuschalten eines photoelektrischen Zusatzgerätes, das die genaue Lage

[1] Analytic. Chemistry **21**, 773 (1949).

[2] Die einzelnen Prinzipien seien wenigstens kurz skizziert: „Negative Filtermethoden" beruhen auf einem Vergleich zweier Strahlen, deren einer lediglich die Probe (also die Gasmischung mit der gesuchten Komponente X), deren zweiter zusätzlich ein Filtergas (das reine Gas X) zur totalen Absorption der gerade interessierenden Banden durchläuft. Beide Strahlungen werden von thermoempfindlichen Elementen aufgenommen und liefern in ihrem Verhältnis, unabhängig von anderen absorbierenden Komponenten, ein Maß für die Konzentration an X der Probe (vgl. das folgende Schemabild A; engschraffiert = Probe). — Die sog. „positiven Filtermethoden" beruhen auf einem direkten Absorptions*vergleich* zwischen parallel geschalteter Probe und bekanntem Filtergas („Zweiwegverfahren", Schemazeichnung B; engschraffiert = Probe, weiter schraffiert = Vergleich) bzw. auf einer Absorptionsmessung der Probe allein im Vergleich mit einer nicht bestrahlten Vergleichszelle („Einwegverfahren", C).

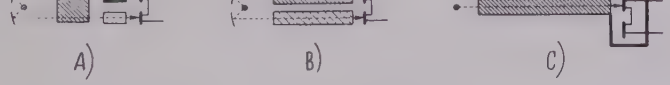
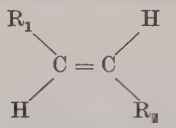


Abb. 1.

des Tropfens mittels zweier in Brückenschaltung liegender und durch die Tropfenstellung mehr oder weniger unterschiedlich beleuchteter Photozellen zu erkennen gestattet. Dieses letztere, recht originell erscheinende Verstärkungsprinzip, das eine Steigerung der Meßempfindlichkeit auf das 200fache ermöglicht, wird gleichfalls näher beschrieben und im Bild erläutert. Kohlendioxyd-Konzentrationen der Größenordnung 0,03% (Normalgehalt der Luft) konnten mit weniger als 3% Fehler bestimmt werden; dieser Befund dürfte die grundsätzliche Brauchbarkeit des Gerätes bestätigen. Für eine Reihe kleinerer Mängel sind bereits Abhilfe und eine weitere Verbesserung vorgesehen.

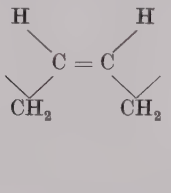
R. Klockmann.

Über die Identifizierung von Schmierölen, die aus dem Erdölgebiet von Pennsylvanien stammen, berichten M. Fred und R. Putscher[1]. Alle Öle, die aus Pennsylvanien-Rohöl gewonnen wurden, zeigen eine charakteristische Absorptionsbande im Infrarot bei einer Wellenlänge von 10,3 μ. Diese Absorptionsbande ist auf das Vorhandensein von Olefinen der Klasse

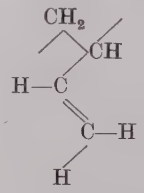


zurückzuführen. R_1 und R_2 sind Methylgruppen oder Gruppen, die wenigstens für die beiden ersten Kohlenstoffatome, die an der Doppelbindung sitzen, aliphatisch sind. Da diese Absorptionsbande, bei Ölen aus anderen Ölfeldern nicht auftritt, schließt man aus ihrem Vorhandensein auf Öle aus Pennsylvanien. Außer durch spektrophotometrische Messung im Infrarot kann die Feststellung der charakteristischen Olefine durch Bestimmung der Bromzahl von Fraktionen erfolgen, aus denen die Aromaten mittels Silica-Gel-Adsorption entfernt wurden.

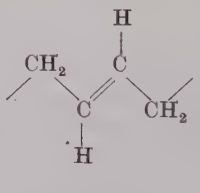
R. R. Hampton[2] beschreibt eine Methode, um in *Polymerisaten von Butadien und Styrol* mittels Absorption im Infrarot den Anteil an folgenden Typen von Isomeren zu ermitteln:



cis-1,4
724 cm^{-1}



1,2 (vinyl)
911 cm^{-1}



trans-1,4
967 cm^{-1}

Die benutzte Apparatur ist ein Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 12A, ausgerüstet mit einem geschwärzten „Thermistor"-Bolometer, einem Western-Electric-Verstärker Modell KS—10281 und einem Speedomax-Schreiber Type A. Bei den

[1] Analytic. Chemistry **21**, 900 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 923 (1949).

Analysen wurde Kochsalzoptik verwendet. Die Zellendicke betrug 0,0052 bis 0,0905 cm. Alle Proben wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch ein Seidenfilter filtriert, um das Gel zu entfernen. Das Filtrat wurde mit Methanol gefällt und die Fällung wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Absorption der Lösung und des Lösungsmittels wurde bei den Wellenlängen 724, 911 und 967 cm^{-1} gemessen, bei denen Polybutadien Absorptionsbanden zeigt, deren Intensität von der Polymerisationstemperatur abhängt. Die Absorptionsbande bei 967 cm^{-1} wird dem trans-1,4-Isomeren, die bei 911 cm^{-1} dem 1,2-Isomeren und die bei 724 cm^{-1} dem cis-1,4-Isomeren zugeschrieben. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde bei einer Extinktion < 8 gefunden.

Aus den Gleichungen (1) bis (3) für die Extinktion E

$$E_{724} = c\,\varepsilon^{c}_{724} + v\,\varepsilon^{v}_{724} + t\,\varepsilon^{t}_{724} \quad (1)$$

$$E_{911} = c\,\varepsilon^{c}_{911} + v\,\varepsilon^{v}_{911} + t\,\varepsilon^{t}_{911} \quad (2)$$

$$E_{967} = c\,\varepsilon^{c}_{967} + v\,\varepsilon^{v}_{967} + t\,\varepsilon^{t}_{967} \quad (3)$$

in denen $\varepsilon^{c}_{724}, \varepsilon^{v}_{911}$ und ε^{t}_{967} die Extinktionskoeffizienten des reinen cis-1,4-, 1,2- und trans-1,4-Polybutadiens, c, v und t die Gewichtsanteile der Isomeren bedeuten, können die letzteren berechnet werden, wenn die Werte von ε bekannt sind. Diese sind der Messung nicht zugänglich, solange die reinen Isomeren nicht dargestellt werden können. Man kann die ε-Werte aber angenähert durch fortgesetzte Umrechnung bestimmen. Das Verfahren ist in der Original-Arbeit ausführlich auseinandergesetzt.

Kopolymere von Styrol und Butadien werden als 4-Komponentensystem behandelt. Die Absorptionsmessungen werden bei 699, 724, 911 und 967 cm^{-1} gemacht. ε^{s}_{699} ist direkt an einer Lösung von reinem Polystyrol in Schwefelkohlenstoff zu bestimmen.

Die beschriebene Methode setzt voraus, daß keine anderen Komponenten vorhanden sind und daß pro Einheit des Butadiens nur 1 Doppelbindung in den Polymeren vorhanden ist. Fehler, die durch Abweichungen von dieser angenommenen Konstitution entstehen, sind in Kauf zu nehmen. In 10 Analysen von Polybutadienen wurden als Summenwert der 3 Einzelbestimmungen 99,16% Gesamtgehalt im Durchschnitt und in 4 Analysen von Kopolymeren des Styrols und Butadiens als Summenwert der 4 Einzelbestimmungen 100,8% Gesamtgehalt im Durchschnitt gefunden.

J. A. Anderson und Ch. E. Zerwekh[1] berichten über die Bestimmung von Verunreinigungen in *n-Heptan*-Konzentraten. Mit Hilfe der Extinktion im Bereich der Wellenlängen 8—12 μ werden 7 Verunreinigungen des industriell anfallenden 90—99%igen n-Heptans quantitativ bestimmt. Diese Verunreinigungen sind: 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, trans-1,3-Dimethylcyclopentan, trans-1,2-Dimethylcyclopentan, 2,2,4-Trimethylpentan, cis-1,2-Dimethylcyclopentan und Methylcyclohexan. Aus den Werten der Extinktion bei 7 verschiedenen Wellenlängen für die Probe und den Extinktionen von sehr reinem (99,67—99,9%igem) Standard-n-Heptan bei den gleichen Wellenlängen wird die Differenz gebildet. Ferner bildet man die Differenz zwischen den Extinktionen 5%iger Lösungen jeder Verunreinigung in Standard-n-Heptan und den Extinktionen des Standard-n-Heptans selbst. Aus letzteren Differenzen berechnen die Verfasser sogenannte Differential-Extinktionskoeffizienten.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 911 (1949).

Es wird ein Rechenverfahren entwickelt, um aus den so erhaltenen Differenzdaten den Gehalt der Probe an jeder Verunreinigung in Volum% zu ermitteln. Dauer einer Analyse: 2 Std. Messungen an synthetisch hergestellten Proben ergaben eine Genauigkeit von $\pm$ 0,1 bis $\pm$ 0,2% für die einzelnen Verunreinigungen, wenn deren Gesamtmenge weniger als 5% betrug. R. Lang.

Einen Apparat zur „Ausschüttelung im Gegenstrom" beschreiben L. C. Craig und O. Post[1]. Dabei kommt ein Extraktionsverfahren zur Anwendung, das, auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung entwickelt, die fortlaufende Ausschüttelung zur Reinigung und Charakterisierung, beispielsweise von *Penicillin* usw., in zeitsparender Operation gestattet.

Ein Kranz von etwa 25 eng nebeneinander angeordneten senkrechten Röhrchen aus rostfreiem Stahl von 1,25 cm innerem Durchmesser und 12 cm Höhe ist in die Durchbohrungen einer stählernen Grund- und einer Deckplatte dicht eingepaßt. Darunter befindet sich eine ähnliche zweite Röhrentrommel, jedoch mit nur halb so hohen Röhrchen. Die obere Trommel ist um die gemeinsame Achse über der unteren auf glatt polierten Auflageflächen drehbar, wobei jede Stellung, bei der die oberen Röhrchen mit den unteren genau zur Deckung kommen, durch einen Schnappknopf festgehalten wird. Das ganze, oben und unten mit einer gläsernen Abschlußscheibe versehene System ist mit seiner senkrechten Achse in einen Schwenkrahmen eingebaut, der mit einer Kurbel nach Belieben um eine horizontale Achse hin und her gekippt werden kann.

Arbeitsweise. Man füllt bei abgenommener oberer Verriegelung zuerst die untere Trommel, wobei man die obere so weit dreht, daß die oberen Röhrchen mitten zwischen den unteren zu stehen kommen, wobei eine heberartige Verbindung zustande kommt. Etwa 200 ml der schwereren Extraktionsflüssigkeit sind dazu nötig. Dann stellt man die obere Trommel so ein, daß das obere Röhrchen Nr. 0 über dem unteren Röhrchen Nr. 0 steht und füllt es mit einer passenden Menge des auszuschüttelnden Musters. Nach Verriegelung der oberen Glasplatte wird durch Hin- und Herkippen des Systems die erste Ausschüttelung bewirkt. Nachdem sich die Schichten getrennt haben, dreht man den Oberteil um ein Röhrchen weiter zur zweiten Ausschüttelung und so weiter. Man kann so in 1 Std 20—25 Übertragungen durchführen. Es ist noch ein leistungsfähigerer Apparat mit 54 Röhrchen und ein einfacherer für vorbereitende Untersuchungen angegeben. Betreffs Einzelheiten und einschlägiger Literatur muß auf das Original verwiesen werden.

H. Zellner.

Einen neuen Schnell-Extraktionsapparat beschreibt G. Delarouzée[2] (siehe Abb. 1). Dieser besteht aus einem Pyrexglaskolben von 50 ml Inhalt mit einem Gewicht von 35—45 g, in dessen Schliffhals ein unten konisch auf 18—20 mm verjüngtes Rohr paßt. Der Konus dient zur Aufnahme eines hinreichend dichten Pfropfens aus Filtermasse, wie Glaswolle, Asbestfasern oder dergleichen, auf welchen die zu extrahierende Substanz kommt. Beim Extrahieren mit schweren Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw., drückt

[1] Analyt. Chemistry **21**, 500 (1949).

[2] Ann. Falsificat. et Fraudes **42**, 175 (1949).

man auf die Substanz nochmal einen Pfropfen aus Filtermaterial. Feinpulverige Substanzen wie Kakao werden in Filtrierpapier gepackt. Auf dem oberen Ende des insgesamt 20 cm langen Rohres sitzt ein eingeschliffener Kugelkühler. Die vom Kolben aufsteigenden Lösungsmitteldämpfe dringen durch den Pfropfen aus Filtermaterial und die zu extrahierende Substanz und erwärmen diese sowie das von oben herabtropfende kondensierte Lösungsmittel auf dessen Siedepunkt. Die Anordnung bietet auch den Vorteil, daß in der Substanz eingeschlossene Luftblasen, welche die vollständige Benetzung derselben mit Lösungsmittel verhindern könnten, durch die aufsteigenden Lösungsmitteldämpfe verdrängt werden. Wenn sich im Kolben kein Lösungsmittel mehr befindet, entfernt man die Heizquelle für kurze Zeit. Hierdurch entsteht im Kolben ein Vacuum, durch welches die im Extraktionsrohr angesammelte Flüssigkeit in den Kolben zurückgesaugt wird. Je nach Art der zu extrahierenden Substanz wird dieses Vorgehen etwa 4—5mal wiederholt. A. Eichler.

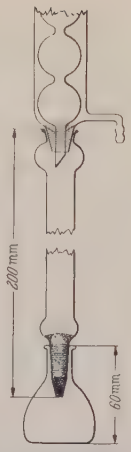


Abb. 1. Schnell-Extraktionsapp. n. G. Delarouzée.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Zellner. A. Eichler. R. Lang, U. Feldmann. F. Meyer-Wildhagen. H. Freytag. A. Trofimow.

Um die Verflüchtigungsverluste beim Abrauchen mit Perchlorsäure und Fluorwasserstoffsäure festzustellen, dampften F. W. Chapman jr., G. G. Marvin und S. Y. Tyree jr.[1] die Lösungen von Verbindungen einzelner Elemente mit 10—15 ml 70%iger Perchlorsäure und 8—10 ml 30%iger Fluorwasserstoffsäure bis zu starker Entwicklung von Perchlorsäuredämpfen unter Anwendung von 200° Oberhitze ein. Das Abdampfen wurde unter erneutem Zusatz von Flußsäure wiederholt. B, Si und As verflüchtigen sich vollständig, Cr, Re und Se bei Wiederholung der Operation sehr weitgehend, Sb, Ge und Mn langsamer. Keine Verluste traten ein bei Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, La, Ce, Ti, Th, Sn, Pb, V, Bi, Mo, W, U, Fe, Co, Ni. Bei dem in der Analyse häufig angewendeten Abrauchen mit Perchlorsäure-Flußsäure ist demnach auf die Flüchtigkeit der 9 oben angeführten Elemente Rücksicht zu nehmen. Die Verflüchtigung erfolgt meist in Form der Fluoride. H. Zellner.

Zur Entfernung der Phosphorsäure im Gange der einfachen qualitativen Analyse schlagen A. J. Nutten und L. Sabiston[2] eine Lösung von

[1] Analytic. Chemistry **21**, 700 (1949).
[2] Analyst **74**, 239 (1949).

Titan(IV)-hydroxyd in 3 n Salpetersäure vor, mit welcher die Phosphorsäure beim Kochen quantitativ ausfällt. Der Trennungsgang für die Elemente der 3. Gruppe erleidet dadurch eine geringfügige, aber nicht erschwerende Änderung.

a) Bereitung der Titanlösung. Man fällt Titan(IV)-sulfat- oder Titan(IV)-chloridlösung mit Ammoniak, sammelt das abgeschiedene Titanhydroxyd auf einem BÜCHNER-Trichter und wäscht mit destilliertem Wasser gut aus. Insbesondere muß Sulfat-Ion vollständig weggewaschen werden, um eine Abscheidung der Elemente der Erdalkaligruppe bei der Eisengruppe zu verhindern. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag unverzüglich in konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung so weit verdünnt, daß sie 3 n bezüglich der Salpetersäurekonzentration wird.

b) Ausführung des Analysenganges. Das durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat der Kupfer-Arsengruppe wird zur Oxydation des Eisens mit einigen Tropfen Salpetersäure gekocht. Eine Probe der Lösung wird zur Trockene verdampft, mit konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und mit Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure geprüft. Wenn diese zugegen ist, neutralisiert man die Hauptmenge der Lösung mit Ammoniak, säuert mit Salzsäure so weit an, daß ein mit dem Ammoniak etwa entstandener Niederschlag sich eben wieder löst, und versetzt mit etwas Filterschleim und einem Überschuß an salpetersaurer Titanlösung. Nach 2 min langem Kochen kühlt man ab und filtriert. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure als Titanphosphat. Das Filtrat wird zur weiteren Untersuchung mit festem Ammoniumchlorid versetzt, ammoniakalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Niederschlag enthält Aluminium, Eisen und Chrom, außerdem den Überschuß an Titan; die übrigen Elemente der Ammoniumsulfidgruppe, die Erdalkalien, Magnesium und die Alkalien befinden sich im Filtrat, das in bekannter Weise weiteruntersucht wird. Den Niederschlag kocht man mit Natronlauge, wodurch das Aluminium gelöst und nach Abfiltrieren des Niederschlags in bekannter Weise nachgewiesen wird. Den Rückstand behandelt man mit Natriumperoxyd und Wasser, filtriert wieder, prüft das Filtrat auf Chromat und den Niederschlag, der auch den Titanüberschuß enthält, auf Eisen. In Anwesenheit von Eisen ist der Niederschlag braun gefärbt. A. EICHLER.

Über die analytische Auswertung von Reaktionen mit geschmolzenem 8-Oxychinolin machen F. FEIGL und L. BAUMFELD[1] Mitteilungen. Ausgehend von der Beobachtung, daß Innerkomplexsalze in Schmelzen des zugehörigen organischen Komplexbildners löslich sind, wurde festgestellt, daß Metallverbindungen (Oxydhydrate, Oxyde und Salze anorganischer sowie organischer Säuren) mit geschmolzenem Oxychinolin unter Bildung von innerkomplexen Oxinaten reagieren. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß kleine Mengen der zu prüfenden Metallverbindungen vermischt mit überschüssigem Oxin in Eprouvetten auf Wasserbadtemperatur gebracht wurden. Zur Prüfung des Einflusses höherer Temperatur wurden die Mischungen in Porzellantiegeln auf einer elektrischen Heizplatte auf 250° erhitzt. Die Bildung von innerkomplexen Metalloxinaten ist an einer Farbänderung der Schmelze leicht zu erkennen. Beim Erstarren der Schmelze kommt es zu einer Trennung des unverbrauchten farblosen Oxins von farbigem Metalloxinat, welches

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 15 (1949).

jedoch noch gut zu erkennen ist. In allen Fällen wurden zum Vergleich Blindproben mit reinem Oxin angestellt.

Analytisch verwertbar ist die Bildung der tieffarbigen Innerkomplexverbindungen des Eisens und Vanadins durch Umsetzung von Fe_2O_3 und V_2O_5 mit geschmolzenem Oxychinolin. Es können noch 2 γ Fe neben 16000 γ Al_2O_3 und 2 γ Vanadin neben 75000 γ MoO_3 oder neben 14000 γ WO_3 nachgewiesen werden. Der Eisennachweis kann zur Prüfung von Bauxiten, Magnesiten, Dolomiten und Kalksteinen auf Eisen dienen.

R. Lang.

Phenothiazin, $C_{12}H_9NS$, gibt nach R. Duval[1] mit den in der folgenden Übersicht angeführten Metallsalzen gefärbte Reaktionsprodukte. Als Reagens dienen Lösungen von 10 mg Phenothiazin in 3,5—4 ml Aceton oder Alkohol.

Ag^+	Graufärbung, rasch dunkelblaugrün werdend.
Hg^+	Braunrotfärbung, nach und nach grün werdend.
Hg^{++}	nach langer Zeit leichte Blaufärbung.
Cu^{++}	Dunkelgrünfärbung mit $CuCl_2$. $CuSO_4$ allein wird nicht gefärbt, in Gegenwart von HCl wird es chamoisfarben.
Au^{+++}	goldgelbe Färbung durch Schmutziggelb, in farblos übergehend.
Pd^{++}	indigoblaue Färbung, dunkler werdend, schließlich blauer Niederschlag.
Pt^{++}	rötlichgelbe Färbung, in Grasgrün unter Niederschlagsbildung übergehend. Der Niederschlag wird mit HCl gelb und verschwindet mit NH_3.
VO^{++}	schwache graugrüne Färbung.
Fe^{+++}	braungelbe Färbung, die rasch dunkelgrün wird, wenn man das Nitrat oder Chlorid des Eisens nimmt.
Cr^{+++}	Graufärbung.
UO_2^{++}	Das Acetat liefert wenig weißlichen, in Äther löslichen Niederschlag. Das Sulfat gibt keine Reaktion.
$Fe(CN)_6^{---}$	gründgelbe Färbung.
Tl^+	Rosafärbung mit konzentrierteren Lösungen des Nitrats.

Die Reaktionen des Ag^+, Pd^{++}, UO_2^{++}, Fe^{+++} und Hg^+ wurden auch als Tüpfelreaktionen und in der Mikroeprouvette erprobt. Auf der Tüpfelplatte lassen sich 0,15 γ Eisen neben der 107fachen Menge Uran nachweisen. Hg^+ zeigt seine Reaktionen auch in Gegenwart von Ag^+. Nach dem Durchschütteln mit Toluol nimmt dieses Rosafärbung an, wenn die Hg^+-Reaktion positiv ist. Ag^+ läßt sich neben Hg^+ mit Hilfe eines Gemisches von Diphenylcarbazid und Phenothiazin nachweisen. Mit diesem Gemisch gibt Hg^+ Dunkelviolettfärbung. Ist Ag^+ anwesend, dann setzt sich allmählich ein grauer Ring ab. Grenzkonzentration 0,54 γ Ag in 0,05 ml; Hg kann in der 100fachen Menge vorhanden sein. R. Lang.

Zur Bestimmung von Lithium in Mineralien und Gesteinen erhitzt man die Probe nach Mary H. Fletcher[2] mit einem Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumchlorid auf 1200°. Lithium verflüchtigt sich als Chlorid mit den Chloriden der anderen Alkalimetalle und Spuren weiterer Elemente. Außerdem befinden sich 5—20 mg Calcium im Destillat. Der Destillations-Rückstand enthält weniger als 0,0005% Lithiumoxyd.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 21 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 173 (1949).

Das Glühen erfolgt in einem Platin-Iridium-Rohr, das an einem Ende konisch verjüngt ist, so daß es in den Schliff eines Pyrexglasrohres paßt. Dieses ist kurz vor dem anderen Ende, welches mit einer Saugpumpe verbunden ist, von einem kleinen Wasserkühler umkleidet. Zum Auffangen des abdestillierten Lithiumchlorids dient ein zwischen dem Ofen und dem Kühler eingeschobener Pfropf aus Pyrexglaswolle. Die Substanz befindet sich, mit Calciumcarbonat und wasserfreiem Calciumchlorid gemischt, in einem Platinschiffchen von 15 × 83 × 7 mm, welches durch unterlegte Füßchen aus synthetischem Korund vor dem Ankleben an das Platinrohr geschützt wird. Die Füßchen werden vor dem Einschieben des Schiffchens mittels eines organischen Kittes am Schiffchen befestigt. Um das Lithiumchlorid aus der heißen Zersetzungszone zu entfernen, wird während der Destillation ein Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Es sei noch bemerkt, daß kaliumhaltige Mineralien das Platin stärker angreifen als solche, welche neben Lithium Natrium enthalten.

Ausführung: 2,9 g lithiumfreies Calciumcarbonat, 0,56 g lithium- und wasserfreies Calciumchlorid und 1 g der fein pulverisierten Probe werden in einer Achatreibschale gemischt und in dem Platinschiffchen in das Erhitzungsrohr eingeführt. Dann leitet man einen starken Luftstrom durch die Apparatur, richtet einen kalten Luftstrom auf die Verbindungsstelle von Platin- und Glasrohr, erhitzt auf 1200° und hält die Temperatur 30 min auf dieser Höhe. Man läßt den Ofen auf etwa 700° abkühlen, stellt den Saug- und Kühlluftstrom ab und nimmt das Schiffchen aus dem Platinrohr heraus. Nach dem Auseinandernehmen der Apparatur spült man die Glas- und Platinteile sowie die Korundfüßchen mit verdünnter Salzsäure ab, wozu man die Rohre am besten in ein Reagensglas taucht, das einige Tropfen konzentrierte Salzsäure und etwa 25 ml Wasser enthält. Dann spült man mit Wasser ab, saugt die erhaltene verdünnte Säure durch den Pyrexglaspfropfen, wiederholt dies einige Male und wäscht in der gleichen Art öfter mit neuer verdünnter Salzsäure. Die vereinigten Lösungen werden filtriert, auf ein kleines Volumen eingedampft und zur Abscheidung von Platin mit 5—10 ml Ameisensäure erwärmt. Man filtriert, dampft das Filtrat zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure und fällt Calcium als Oxalat. Das Filtrat davon dampft man zur Trockene, verjagt die Ammoniumsalze durch vorsichtiges Erhitzen und bewerkstelligt die Trennung des Lithiums von den Alkalimetallen nach bekannten Verfahren[1]. A. Eichler.

Eine Vereinfachung der Berzelius-Methode zur Alkalibestimmung in Silicaten und ähnlichem Material bringt ein von Ph. J. Elving und Po Chuan Chao[2] ausgearbeitetes Verfahren. Dieses benützt eine Beobachtung von P. J. Elving und E. R. Caley[3], nach der Magnesiumoxalat in 85%iger Essigsäure unlöslich ist, sowie die von L. Gordon und E. R. Caley[4] eingeführte Fällung von Magnesiumoxalat aus 85%iger Essigsäure durch Hydrolyse von Äthyloxalat. Die Alkalimetalle werden schließlich als Sulfate zur Wägung gebracht.

[1] Vgl. z. B. Kallmann, S.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 712 (1944); vgl. diese Z. **129**, 77 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 507 (1949).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 558 (1937).

[4] Analytic. Chemistry **20**, 560 (1948).

Die Abweichungen der nach dieser Methode gefundenen Werte in Silicaten mit bis zu 11% Gesamtalkalioxyden beträgt — 0,06 bis + 0,02% Kalium-Natriumoxyd.

Gegenüber der Aufschlußmethode von J. Lawrence Smith zeichnet sich das neue Verfahren durch seine leichtere Durchführbarkeit aus; außerdem kann der nach Smith erhaltene Aufschlußrückstand nach Angabe der Verfasser leicht Alkalien einschließen.

Arbeitsvorschrift: Man verdampft 1 g Probe in einer Platinschale mit 5 ml 1 : 1 verdünnter Schwefelsäure sowie etwa 15 ml konzentrierte Flußsäure zur Trockene, erhitzt 20—30 min lang auf Rotglut, um die Pyrosulfate zu zersetzen, und digeriert den Rückstand mit 200 ml Wasser ½ Std auf der Heizplatte. Hierauf fügt man einige ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu, beseitigt den Peroxydüberschuß durch Kochen und fällt durch Neutralisieren mit 6 n Ammoniak Aluminium, Eisen, Titan, Mangan, Chrom usw. zusammen mit ungelöstem Calciumsulfat. Nach 1 bis 2 min langem Kochen filtriert man und wäscht den Niederschlag mit 2%iger heißer, gegen Methylrot mit Ammoniak neutralisierter Ammoniumchloridlösung aus. Das Filtrat dampft man zur Trockene, nimmt mit 15 ml Wasser auf, gibt ohne Rücksicht auf etwa ungelöst gebliebenes Calciumsulfat eine Lösung von 1 g Ammoniumacetat in 85 ml Eisessig zu, versetzt unter Rühren mit 1,5 ml Äthyloxalat und erhitzt bei bedecktem Becherglas 1 Std zum Sieden. Den Niederschlag von Calcium- und Magnesiumoxalat filtriert man durch ein dichtes Papierfilter und wäscht ihn mit heißer 85%iger Essigsäure aus. Das Filtrat wird möglichst weit eingedampft, der Eindampfrückstand mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure sowie 30 ml konzentrierter Salzsäure erwärmt und nach Beendigung der heftigen Reaktion zur Trockene verdampft. Wenn der Rückstand noch viel Ammoniumsalze enthält, was an dessen lockerer Beschaffenheit zu erkennen ist, wiederholt man das Eindampfen mit einer größeren Menge Salpetersäure-Salzsäure. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtriert, dampft Filtrat und Waschwasser nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in einer gewogenen Platin- oder Quarzschale zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze und bringt die Alkalisulfate wie üblich zur Wägung. A. Eichler.

Eine Vorschrift zur Rückgewinnung des Urans aus den bei der Natriumbestimmung als Natrium-Zink-(Magnesium)-Uranylacetat anfallenden Rückständen teilt F. Clark[1] mit. Das Uran wird dabei in Uran(VI)-oxyd übergeführt, das sich in Essigsäure leicht löst und zur Neuherstellung des Natriumreagenses verwendet werden kann. Die festen und flüssigen Rückstände der Natriumbestimmung sind, vor Licht geschützt, getrennt aufzubewahren und werden auch getrennt verarbeitet.

Arbeitsvorschrift: Aus den *Rückständen in flüssiger Form* trennt man die wäßrige Schicht von den darüber befindlichen organischen Lösungsmitteln und filtriert durch einen Büchner-Trichter. 500 ml des Filtrates werden in einem 2 l-Becherglas auf dem Wasserbad erwärmt, bis die noch darin befindlichen Ätherreste im wesentlichen entfernt sind. Dann gibt man ungefähr das dreifache Volumen heißes Wasser zu und stellt das Becherglas auf eine Heizplatte.

Von den *in fester Form vorliegenden Rückständen* werden 20 g in etwa 1½ l in einem 2 l-Becherglas befindlichem heißem Wasser gelöst.

Zu der auf eine der beiden Arten erhaltenen heißen Lösung läßt man unter ständigem Rühren aus einer Pipette langsam etwa 100 ml 10%iges Wasserstoff-

[1] Analyst **74**, 411 (1949); vgl. dazu auch diese Z. **129**, 79 (1949).

peroxyd fließen. Es bildet sich ein massiger gelblich-weißer Niederschlag von Uranperoxyd-Hydrat ($UO_4 \cdot 2\,H_2O$), den man nach 10 min langem Kochen auf dem Wasserbad absitzen läßt. Wenn die überstehende Flüssigkeit nicht farblos ist, setzt man nochmals Wasserstoffperoxyd zu und wiederholt das Kochen und Absitzenlassen. Nach Abhebern der überstehenden Flüssigkeit gibt man zu dem Niederschlag etwa 1 l heißes Wasser, kocht einige Minuten, läßt 2—3 min absitzen und hebert dann wieder ab. Dies wird 3—4mal wiederholt, wonach im Waschwasser kein Zink bzw. Magnesium mehr zu finden sein wird. Die in den gesammelten Waschwässern suspendierten Uranperoxydreste läßt man absitzen und wäscht sie mit heißem Wasser aus. Den Uranperoxydniederschlag trocknet man im Becherglas auf einer Heizplatte oder einem Wasserbad, bringt den Niederschlag dann in eine Quarzschale, zerreibt etwaige Klumpen und erhitzt ihn (auf einer Eisenplatte), bis er durchgehend die orangegelbe Farbe von Uran(VI)-oxyd angenommen hat und rückstandslos in verdünnter Essigsäure löslich ist. Eine beginnende Grünfärbung zeigt die Bildung von Uran(IV, VI)-oxyd an; tritt diese ein, dann vermindert man die Hitze und sorgt für Luftzutritt zu allen Teilen des Schaleninhalts.

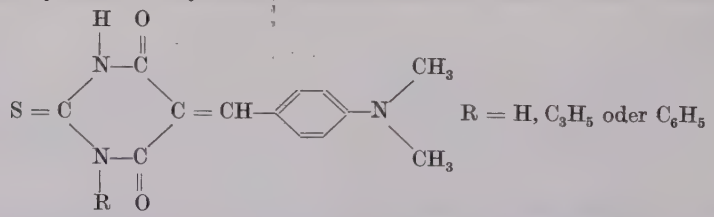
A. Eichler.

Sehr kleine Silbermengen der Konzentrationen 10^{-6}—10^{-5} Mol Ag/l lassen sich nach H. Hepenstrick[1] als Silbersol colorimetrisch bestimmen. Man versetzt mit einem großen Überschuß an Saccharose, macht mit Natronlauge schwach alkalisch und erwärmt auf dem Wasserbad. Es findet quantitative Reduktion zu braunem, mehrere Tage stabilem Silbersol statt, wenn man unter den nachstehend angeführten, genau einzuhaltenden Bedingungen arbeitet.

Die um 1 mg Silber im Liter enthaltenden Lösungen müssen neutral, höchstens schwach sauer und fremdelektrolytfrei sein. 50 ml werden mit 10 Tropfen einer Lösung von 10g reiner Saccharose in 10ml Wasser versetzt. Im sauber ausgekochten Becherglas erhitzt man 120sec im siedenden Wasserbad auf 83 ± 1°. Durch Zusatz von 0,08ml 1 n Natronlauge stellt man auf p_H 11,2 ein. Während weiterer 60 sec im siedenden Wasserbad steigert man auf 91 ± 1°. Nach dem Erkalten mißt man im Pulfrich-Stufenphotometer mit Hg-Filter 436—39 gegen reines Wasser. Als Eichkurven dienen abgestufte Verdünnungen von 0,01n Silberlösungen. Fremdsalz-Konzentrationen über 10^{-4} führen zu Extinktionsrückgang, saure Lösungen zu sofortiger Ausflockung.

H. Zellner.

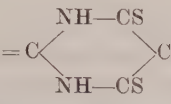
Edelmetalle geben nach T. Pavolini und F. Gambarin[2] mit p-Dimethylaminobenzyliden-Thiobarbitursäure und ihren Derivaten

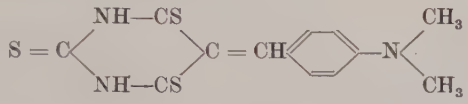


charakteristische Reaktionen. Die Reaktionen können auf Filtrierpapier oder im Reagensglas durchgeführt werden.

[1] Helvet. chim. Acta **32**, 364 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 27 (1949).

Silber gibt mit den acetonischen Lösungen der Reagenzien auf Filtrierpapier einen veilchenblauen Fleck. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,02 γ Silber. Zweiwertiges Kupfer gibt in neutraler Lösung eine schwache Rotfärbung, die in saurem Medium verschwindet. Einwertiges Kupfer verhält sich wie Silber. Goldsalze sind in Abwesenheit von Silber, Quecksilber und Palladium bis zu einer Verdünnung 1 : 5000000 zu erfassen. Quecksilber (Hg_2^{++}) kann in einer Verdünnung 1 : 5000000 und (Hg^{++}) bis 1 : 2000000 nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit für Palladium beträgt in neutraler Lösung 0,0033 γ. U. Feldmann.

Die Trithiobarbitursäure  und ihr Kondensationsprodukt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd



bilden nach einer neuen Untersuchung von T. Pavolini und F. Gambarin[1] mit verschiedenen Schwermetallen (Ag, Cu, Hg, Pd und Pt) noch schwerer lösliche okergelbe bzw. grüne Niederschläge als die bisher vorgeschlagene Dimethylaminobenzylidenthiobarbitursäure. Die Trithiobarbitursäure verhält sich in ihren Schwermetallsalzen wie eine einbasische Säure, wobei der an N gebundene H durch Metalle ersetzt werden kann.

Zur Herstellung der Säure wird vom 2,4,6-Trichlorpyrimidin ausgegangen, das durch Umsetzung von Malonsäure mit $POCl_3$ gewonnen wird. Die gelbe flockige Säure ist in H_2O und Säuren unlöslich, dagegen löslich in NH_4OH und Alkalihydroxyden.

Als Reagens wird eine 0,02%ige Lösung der Säure in Aceton verwendet, die, vor Licht geschützt, unbegrenzt haltbar ist. Zu der zu untersuchenden sauren Lösung (10, 20, 30 ml) werden 0,5—1 ml des Reagenses und einige ml Äther zugesetzt. Nach kräftigem Schütteln bildet sich an der Trennschicht Äther-Wasser eine der Konzentration der Lösung entsprechend dünne oder dickere Haut des Schwermetallsalzes.

Zur Bestimmung des Ag und des Cu wird eine neutrale oder schwach saure Lösung, die das Ag in einer Verdünnung von 1 : 20000000 und das Cu^{++} in einer solchen von 1 : 10000000 oder das Cu^{+} in einer von 1 : 5000000 enthält, verwendet. Zur Bestimmung von Cu und Ag nebeneinander wird die zu untersuchende Lösung mit H_3PO_3 versetzt und einige Minuten gekocht. Das abgeschiedene Ag wird abfiltriert und im Filtrat wird das Cu mit dem Reagens ausgefällt. Vergleicht man die so erhaltene Niederschlagsmenge mit der Niederschlagsmenge einer sonst gleichen Ausgangslösung, aus der das Ag aber nicht entfernt wurde, und ist diese letzte Niederschlagsmenge größer als die erste, so ist auch Ag vorhanden. Die Grenze für den Nachweis von Hg^{++} liegt bei 1 : 200000 und für Hg^{+} bei 1 : 250000. Das Hg kann durch Zusatz von verdünnter HCl maskiert werden. Pd und Pt reagieren bis zu einer Verdünnung von 1 : 200000. F. Meyer-Wildhagen.

---

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 180 (1949).

Zur Bestimmung von Kupfer und Zink empfehlen A. E. Spakowski und H. Freisler[1] *Isochinolin* als Reagens, das ähnlich wie Pyridin[2] in rhodanidhaltigen Lösungen 2wertiger Metalle Fällungen von der Zusammensetzung $Me(C_9H_7N)_2(CNS)_2$ liefert. Die Niederschläge sind schwerer löslich als die entsprechenden Pyridinverbindungen. Kupfer fällt zwischen p_H 2,0 und p_H 10,2, Zink bei p_H 4,0—9,0. Bei p_H 3 kann Kupfer quantitativ von Zink getrennt werden. Cd, Co, Ni stören die Zinkbestimmung, aber nicht die Kupferbestimmung. Diese wird auch durch Sn, Pb, Sb, Fe usw. nicht beeinträchtigt. Kupfer kann in Messing mit einer Genauigkeit von 0,3—0,4%, in Erzen mit einer Genauigkeit von 1,0—1,3% bestimmt werden. Die Bestimmung von Zink in Messing gelingt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2 mg.

Als Reagens dient eine Lösung von 26,0 g (0,2 Mol) reinem Isochinolin in 50 ml 3 n Salzsäure, aufgefüllt mit destilliertem Wasser auf 1 l.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von *Kupfer:* Die Proben werden wie üblich in verdünnter Salpetersäure, bei Erzen in Salpeter-Salzsäure gelöst. Bei Messing werden 10 ml konzentrierte Phosphorsäure zugeführt, um die Fällung von Zinn zu vermeiden. Die Lösung, die ungefähr 50 mg Kupfer enthält, wird auf etwa 150 ml verdünnt und durch tropfenweise Zugabe von 0,2 mol Natronlauge auf p_H 3,0 gebracht (Farbumschlag von Thymolblau von rosa nach gelb). Dann werden 8 ml 0,5 mol Ammoniumrhodanidlösung und 16 ml Isochinolinlösung unter dauerndem Rühren zugefügt. Man erhitzt auf 70° C, läßt eine Stunde stehen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel mittlerer Porenweite, wäscht den Niederschlag mehrere Male mit Wasser und bringt bei 105—110° C zur Gewichtskonstanz.

Arbeitsvorschrift für die *Zink*bestimmung in *Messing:* Nach Lösen der Probe und Abtrennen von Zinn als Metazinnsäure wird Kupfer als Isochinolin-rhodanidkomplex entfernt. Zum Filtrat der Kupferfällung fügt man einen Überschuß Ammoniumrhodanid- und Isochinolinlösung und bringt den p_H-Wert mit 0,2 mol Ammoniumhydroxydlösung auf 6,5—7,0. Man erhitzt auf 70° und verfährt weiter wie bei der Kupferbestimmung. U. Feldmann.

Zur Bestimmung des Berylliums in Silicatgesteinen verbesserte E. B. Sandell[3] sein früher vorgeschlagenes Verfahren[4] so, daß es sich auch zur Untersuchung basischer Gesteine eignet. Die Probe wird mit Flußsäure-Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung mit Thioglykolsäure versetzt und mit Ammoniak gefällt. Aluminium, Titan und Beryllium fallen aus, während Eisen zweiwertig als Thioglykolsäurekomplex in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird doppelt mit Natriumhydroxyd geschmolzen, um Beryllium in Lösung zu bringen. In dieser Lösung bestimmt man Beryllium wie früher durch Fluorescenzmessung auf Grund der Reaktion mit Morin.

0,25 g Probe werden mit 2 ml 6 n Schwefelsäure und 3 ml Flußsäure aufgeschlossen. Man verdampft zur Trockene, versetzt den Rückstand mit 0,5 ml

[1] Analytic Chemistry **21**, 986 (1949).

[2] Vgl. G. Spacu: Bul. Soc. Ştiinte Cluj **1**, 284, 348 (1922); vgl. diese Z. **64**, 330 (1924).

[3] Analytica Chimica Acta **3**, 89 (1949).

[4] Sandell, E. B.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 674, 762 (1940); vgl. diese Z. **128**, 328 (1948).

6 n Schwefelsäure und einigen ml Wasser, erhitzt bis zum Entweichen der Schwefelsäuredämpfe, nimmt den Rückstand mit 2 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Wasser auf und erhitzt zwecks Lösung zum Sieden. Trübungen von $BaSO_4$ und Quarz werden nicht beachtet. Die Lösung versetzt man in kleinem Becher mit 1 : 1 verdünntem Ammoniak bis zum Auftreten eines geringen Niederschlages, der durch Zugabe von 1—2 Tropfen Salzsäure gelöst wird. Man erhitzt nun, fügt 2,5 ml 80%ige Thioglykolsäure und 1 : 1 verdünntes Ammoniak in geringem Überschuß zu, hält einige Minuten im Sieden und filtriert. Man wäscht mit 4 mal 5 ml warmer Waschflüssigkeit (10 ml konzentrierte Salzsäure und 10 ml konzentrierter Ammoniak auf 1 l Wasser), der kurz vor Gebrauch 2 ml Thioglykolsäure je 100 ml zugesetzt werden, die man mit Ammoniak neutralisiert. Abschließend wird einmal mit Wasser gewaschen. Den lufttrocknen Niederschlag schmilzt man einschließlich des veraschten Filters mit 0,75 g NaOH in Plätzchenform im Ni-Tiegel. Der Schmelzkuchen wird mit 13 ml Wasser und 2—3 Tropfen Äthylalkohol zwecks Reduktion des Manganats aufgenommen. Man filtriert klar, wäscht mit kaltem Wasser, vereinigt alles in einem 50 ml-Meßkolben, verascht das Filter samt dem Rückstand im Pt-Tiegel, schmilzt mit NaOH im Ni-Tiegel, löst die Schmelze und neutralisiert mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure gegen Methylorange. Diese Lösung fügt man zu der im Meßkolben befindlichen und füllt zur Marke auf. 20 ml der gemischten Lösung gibt man in ein mit Glasschliffstopfen versehenes flachbodiges Reagensglas und setzt 5 ml gesättigter Natriumpyrophosphat-Lösung zu, um etwaiger Scandium-Fluorescenz vorzubeugen. Eine Reihe von Vergleichslösungen bereitet man aus 10 ml NaCl-Lösung (3 g NaOH in 50 ml Wasser mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert und auf 100 ml mit Wasser verdünnt) und soviel $Al_2(SO_4)_3$-Lösung (0,05 g Al_2O_3/ml), daß ungefähr $^2/_5$ des Al-Gehalts der Probe erreicht werden, 10 ml 3%iger Natronlauge, 5 ml gesättigter Na-pyrophosphat-Lösung und geeigneten Mengen 0,001%iger $BeSO_4$-Lösung in 0,2 n Salzsäure. Bei basischen Gesteinen beginnt man mit der Reihe 0—0,05—0,1 und 0,15 γ Be, bei sauren Gesteinen wählt man die Reihe 0,1—0,2—0,3—0,4 γ. Allen Lösungen mischt man 0,2 ml Morinlösung (50 mg in 100 ml Aceton) zu und vergleicht die Fluorescenzintensität im starken Tageslicht gegen einen schwarzen Hintergrund in axialer Richtung der Reagensgläser. H. Freytag.

Zur quantitativen Trennung des Berylliums von Aluminium neutralisiert W. C. Coppins[1] deren ätzalkalische Lösung mit Salzsäure, bis die Farbe von zugesetztem Indigocarmin von gelb nach grün umschlägt. Beim folgenden Erhitzen zum Sieden fällt Beryllium quantitativ aus, während Aluminat nicht zersetzt wird. Bei Gegenwart größerer Mengen von Aluminium muß die Trennung wiederholt werden. Für Berylliummengen unter 5 mg ist die Methode nicht zu empfehlen.

Die Resultate werden ungenau, wenn man bis zum Farbenumschlag grün—blau (p_H 11,2) des Indikators neutralisiert. Nach zweimaliger Fällung in der oben angegebenen Art wurde im Berylliumhydroxydniederschlag spektralanalytisch kein Aluminium mehr festgestellt.

Arbeitsvorschrift: Zu der etwa 200 ml betragenden Lösung, welche neben 5 g freiem Natriumhydroxyd 14—140 mg Berylliumoxyd enthält, läßt man nach Zugabe einiger Tropfen 1%iger Indigocarminlösung aus einer Bürette 1 : 1 verdünnte Salzsäure fließen, bis die Lösung gelbgrün wird und eben ein Niederschlag auftritt. Dann erhitzt man 30 min zum Sieden, filtriert und wäscht mit 1%iger Natriumchloridlösung, welche mit Natronlauge so weit alkalisch gemacht ist, daß

[1] Analyst **74**, 317 (1949).

Indigocarmin eben Grünfärbung zeigt. Der Niederschlag wird in Salzsäure wieder gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, bis Lackmuspapier gebläut wird. Bei Verwendung des allgemein hierfür empfohlenen Indikators Methylrot ist die Vollständigkeit der Fällung nicht gewährleistet. Das Berylliumhydroxyd wird filtriert, mit verdünnter Ammoniumchloridlösung alkalifrei ausgewaschen und zu Berylliumoxyd verglüht. A. EICHLER.

Die bei der Aluminium-Beryllium-Trennung nach der Benzoatmethode mitspielenden Faktoren wurden von G. H. OSBORN und A. JEWSBURY[1] untersucht, nachdem bereits 1934 von I. M. KOLTHOFF und Mitarbeitern[2] dieses Verfahren zur Abtrennung des Aluminiums von anderen Elementen der 3. Gruppe und der Erdalkalien vorgeschlagen worden war. Wird eine Lösung von 0,5 g Substanz mit 200 ml dest. Wasser und 10 ml konz. Salzsäure bei 80° mit 20 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung und 20 ml 10%iger Ammonbenzoatlösung versetzt und gibt man tropfenweise unter Rühren Ammoniak bis p_H 3,5—4 (Umschlag von Bromphenolblau) zu, so erhält man in der Wärme noch keinen Niederschlag von Beryllium, wohl aber von Aluminium. Erst bei p_H 6,6 wird auch Beryllium gefällt. Trotzdem werden bei der Aluminiumfällung bei p_H 3,5 nach kurzem Aufkochen (2 min) und halbstündigem Stehen auf dem Wasserbad, sodann Auswaschen mit 300 ml einer heißen Lösung von 10 g Ammoniumbenzoat und 20 ml Eisessig im Liter, im Aluminium-Niederschlag, der zweckmäßig nach Auflösen ein zweites Mal gefällt wird, nach Glühen bei 1100° ein Beryllium-Einschluß von etwa 2% gefunden, ohne Rücksicht auf das Verhältnis Al:Be. Beryllium kann im Filtrat des Aluminium-Niederschlages mit einem Fehler von weniger als 2% bestimmt werden, wenn die Probe nicht mehr als 1 Teil Al auf 1 Teil Be enthält. Die Feststellung von Beryllium im Aluminiumniederschlag erfolgt nach dem Aufschließen mit Borax und Auslaugen der Schmelze mit 5 n Natronlauge photometrisch mittels Farbreaktion mit p-Nitrophenyl-azo-orcin nach G. H. OSBORN und W. STROSS[3]. H. ZELLNER

Berylliumchlorid geht beim Ausäthern von Eisen (III)-chlorid entgegen den Angaben von TREADWELL und HALL[4] nicht mit dem Eisen in den ätherischen Auszug, wie R. S. YOUNG[5] feststellt. Das Gleiche gilt für den neuerdings von J. E. WELLS und D. P. HUNTER[6] empfohlenen Ersatz des Äthers durch Amylacetat, wobei für je 1 g Eisen 5 ml konzentrierte Salzsäure und 0,2 ml konzentrierte Schwefelsäure mit 15 ml Amylacetat zu verwenden sind. In beiden Fällen empfiehlt sich Nachwaschen der Lösungsmittelphase mit etwas Säure und Nachextraktion der wäßrigen Phase mit ein wenig Lösungsmittel. A. EICHLER.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 108 (1949).
[2] Vgl. diese Z. **128**, 330 (1948).
[3] J. Soc. Chem. Ind. **63**, 249 (1944); vgl. diese Z. **128**, 327 (1948).
[4] TREADWELL, F. P. und W. T. HALL, Analytical Chemistry, 9. Aufl., Bd. II, „Quantitative Analysis" (New York 1942).
[5] J. Chem. Education **26**, 357 (1949).
[6] Analyst. **73**, 671 (1948).

Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat, $MgNH_4PO_4 . 6 H_2O$ (durch Fällung erhalten) zeigt nach der von S. J. Vol'fkovič, R. E. Reinen und T. S. Rozenberg[1] ausgeführten thermischen Analyse folgende endothermische Effekte: Bei 70—80° Verlust von 1,66% Ammoniak und 16,91% Wasser, bei 90—100° weiterer Verlust von 3,18% Ammoniak und 39,62% Wasser, bei 240—290° endgültiger Zerfall des Salzes unter Bildung von $Mg_2P_2O_7$. Das weniger hygroskopische Monohydrat, $MgNH_4PO_4 . H_2O$, besitzt eine größere Stabilität als das Hexahydrat, die Ammoniakverluste beim Lagern sind unbedeutend.

A. Trofimow.

Um geringe Mengen an Calcium von einem großen Überschuß an Magnesium zu trennen, fällen J. A. Greear und E. R. Wright[2] den größten Teil des Magnesiums, also nicht dessen Gesamtmenge, mit Natronlauge und bestimmen das Calcium in einem aliquoten Teil der Lösung nach doppelter Fällung als Oxalat oxydimetrisch mit Kaliumpermanganat. Der Minderbefund an Calcium beträgt bei dieser Arbeitsweise etwa 0—0,3 mg, während er sich bei vollständiger Fällung des Magnesiums oder bei Laugenüberschuß selbst nach Zusatz von Zucker oder Mannit[3] auf mehrere Milligramm belaufen kann. Carbonat-Ion in geringen Mengen, wie es z. B. durch die Natronlauge in die Analysenlösung gelangen kann, verursacht keinen Fehler.

Arbeitsvorschrift: Die 1,0—2,5 g Magnesium enthaltende Probe, etwa Magnesit, wird in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure in der üblichen Weise abgeschieden. Sind Eisen oder Aluminium in einer größeren Menge als 30 mg zugegen, dann werden sie mit Ammoniak gefällt, das Filtrat wird von Ammoniumsalzen befreit. Die neutrale Lösung verdünnt man in einem 500-ml-Meßkolben auf etwa 200 ml und gibt so viel n Natronlauge zu, als 95% des Magnesiumgehaltes entsprechen. Nach dem Auffüllen zur Marke mischt man durch, läßt 1—3 Std absitzen und entnimmt 250 ml der klaren oder fast klaren überstehenden Flüssigkeit. Wenn man — durch ein trockenes Filter — filtriert, muß für die vom Filterpapier zurückgehaltenen geringen Calciummengen eine Korrektur angebracht werden. Die 250 ml Lösung werden mit 5 ml 6 n Salzsäure angesäuert, mit 10 ml 5%iger Ammoniumoxalatlösung versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann durch tropfenweisen Zusatz von 6 n Ammoniak gegen Methylrot alkalisch gemacht. Nach etwa 2 min fügt man 5 g festes Ammoniumoxalat zu und erhitzt wieder bis zum beginnenden Sieden. Dann läßt man noch 1 Std in der Wärme stehen. Nach mehrstündigem Absitzenlassen filtriert man durch ein Pyrexglasfilter und wäscht 4mal mit kleinen Mengen kalter 0,1%iger Ammoniumoxalatlösung aus. Der Niederschlag wird in 75 ml heißer 2%iger Salzsäure wieder gelöst; die Lösung wird mit 1 ml 5%iger Ammoniumoxalatlösung versetzt und heiß mit 6 n Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach 5 min gibt man noch 5 ml 5%ige Ammoniumoxalatlösung zu, läßt ½ Std in der Wärme stehen und dann mindestens 3 Std absitzen. Der wie oben angegeben filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird am Schluß noch 4mal mit destilliertem Wasser ausgewaschen und nach dem Lösen in 100 ml heißer 2%iger Schwefelsäure mit 0,05 n Kaliumpermanganatlösung titriert.

A. Eichler.

---

[1] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **22**, 448 (1949) [Russisch].

[2] Analytic. Chemistry **21**, 596 (1949).

[3] Hazel, W. M., u. W. K. Eglof: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 759 (1946).

Grobkrystallines Calciumoxalat von größerer Reinheit als nach den bisher üblichen Methoden erhält man nach R. S. Ingols und P. E. Murray,[1] wenn man die saure ($p_H = 1$), mit Ammoniumoxalat versetzte Analysenlösung durch *Hydrolyse von Harnstoff* allmählich in den p_H-Bereich führt, in welchem das Calciumoxalat unlöslich ist ($p_H = 5$). Bei doppelter Fällung weichen die Analysenergebnisse auch bei Gegenwart von Magnesium- oder Sulfat-Ion höchstens um Bruchteile von Milligrammen vom theoretischen Wert ab. Aluminium stört ebenfalls wenig. Die Dauer einer Calciumbestimmung kann beim Arbeiten nach dieser Methode um die Hälfte gekürzt werden.

Arbeitsvorschrift: 100 ml der neutralen Probenlösung mit (größenordnungsmäßig) etwa 0,1 g Calcium versetzt man in einem Erlenmeyer-Kolben mit einigen Tropfen Methylrotindikator und 2,4 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure, wodurch der p_H-Wert der Lösung auf etwa 1,0 gebracht wird. Dann gibt man 15 ml gesättigte Ammoniumoxalatlösung und 10 g Harnstoff zu und mischt durch. Der Harnstoff muß in trockener Form oder als frisch bereitete Lösung zugesetzt werden, da dessen wäßrige Lösungen schon nach 24 Std genügend Ammoniak enthalten, um Calciumoxalat ausfallen zu lassen. Die Lösung wird dann bis zum Farbumschlag des Indikators auf einer Heizplatte erhitzt, wozu im allgemeinen 15 min benötigt werden, und kann dann sofort filtriert werden. Nach dem in bekannter Art erfolgten Auswaschen wird das Filter mit dem Niederschlag in das Fällungsgefäß zurückgebracht, das Calciumoxalat in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumpermanganatlösung titriert. A. Eichler.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Cadmium geben Ju. A. Černichov und B. M. Dobkina[2] ein Verfahren an, das auf der Löslichkeit von Cadmiumdiäthyldithiocarbamat (kurz als Cadmiumcarbamat bezeichnet) in organischen Lösungsmitteln beruht. Im Gegensatz zu Literaturangaben ist diese Löslichkeit sehr groß. Da Cadmiumcarbamat außerdem im wäßrigen Medium eine hohe Beständigkeit besitzt, ist die Möglichkeit gegeben, die Verbindung aus wäßrigen Lösungen mit organischen Lösungsmitteln im p_H-Bereich von 1,5—9,0 quantitativ zu extrahieren. Bei der Bestimmung kleiner Mengen Cadmium erfolgt im Anschluß an die Extraktion in Form von Carbamat eine Extraktion in Form von Dithizonat. Die Bestimmung kann in Gegenwart von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und anderen Elementen erfolgen.

Zu einer Lösung von 1—2 g des zu untersuchenden Salzes werden in einem 100 ml-Scheidetrichter 8—10 ml Tetrachlorkohlenstoff oder Äthylacetat und 2 ml 2—3%ige wäßrige, frisch hergestellte Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung zugegeben und 1 min geschüttelt. Die organische Schicht färbt sich dabei braun. Die wäßrige Schicht wird erneut 3—4mal mit Natriumcarbamatlösung versetzt und mit Lösungsmittel geschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden 2mal mit je 10 ml Salpetersäure (1 : 1) behandelt. Die salpetersauren Lösungen werden eingedampft und in 10 ml Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Zu der Lösung gibt man geringe Mengen Hydroxylaminsalz und 0,5 ml 20%ige Citronensäurelösung, neutralisiert mit 25%igem Ammoniumhydroxyd und setzt noch einen Überschuß von 3 ml des Hydroxydes zu. Die Lösung wird in einem 100 ml-Scheide-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 525 (1949).

[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 906 (1949) [Russisch].

trichter mit 5 ml 0,05%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff 2 min geschüttelt. Die Extraktion wird so oft wiederholt, bis die Dithizonlösung sich nicht mehr verfärbt. Die Extrakte werden mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Überführung von Cadmium in die wäßrige Phase wird der Extrakt 2mal mit je 4 ml 0,01 n Salzsäure 3 min lang geschüttelt. Die salzsauren Auszüge werden mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die so behandelte Lösung wird mit 0,01 n Salzsäure auf 10 ml verdünnt. Gleichzeitig werden Standardlösungen hergestellt. Zu den Vergleichslösungen und der zu untersuchenden Lösung gibt man je 5 ml 25%ige Natronlauge, schüttelt, versetzt dann mit je 2—5 ml 0,005%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff, schüttelt 30 sec lang kräftig, läßt die Schichten sich trennen und vergleicht die Farbintensitäten der Tetrachlorkohlenstoffschichten. Die Färbungen sind 15 min beständig. A. Trofimow.

Zur photometrischen Bestimmung von Bor in der Größenordnung von 20—200 γ haben A. Jewsbury und G. H. Osborn[1] die von K. Neelakantam und G. Rangaswami[2] angegebene colorimetrische Methode mit Morin eingehend untersucht und verbessert. Vor allem haben die Verfasser die wasserfreie Citronensäure in der Acetonlösung durch wasserfreie Weinsäure ersetzt, da Citronensäure enthaltendes Aceton leicht Wasser aufnimmt. Das *Aceton* wird durch 24stündiges Stehen über geschmolzenem Calciumchlorid mit anschließender Destillation unter Feuchtigkeitsausschluß entwässert. Die erforderliche 2%ige Lösung von *Weinsäure* in Aceton wird aus dem 6 Std bei 100° getrockneten analysenreinen Präparat und wasserfreiem Aceton bereitet; die Lösung wird durch ein Papierfilter filtriert. Das *Morin* kommt als 0,1%ige Lösung in wasserfreiem Aceton zur Verwendung; da es darin nicht vollständig löslich ist, muß die Lösung filtriert werden. Damit dies zur Vermeidung der Anziehung von Feuchtigkeit möglichst schnell vor sich geht, gibt man die Lösung erst durch ein acetonfeuchtes gröberes und dann durch ein ebenso vorbereitetes dichtes Papierfilter. Die Lösung ist nur wenige Wochen haltbar, und für jede neue Lösung muß eine neue Eichkurve aufgestellt werden. Zur Herstellung der *Standard-Borsäurelösung* wird analysenreine Borsäure 2 Std bei 100° getrocknet[3] und davon 0,286 g mit wasserfreiem Aceton zu 250 ml gelöst. 1 ml dieser Stammlösung enthält 200 γ Bor. 50 ml Stammlösung werden weiter auf 250 ml verdünnt, so daß 1 ml dieser Standardlösung 40 γ Bor enthält. Beim Pipettieren muß diese Lösung durch ein in das Pipettenmundstück gestecktes Stück Filtrierpapier vor dem Zutritt der Atemfeuchtigkeit geschützt werden. Da die Farbtiefe des Borsäure-Morin-Komplexes mit der *Zeit* zunimmt, und da diese Zunahme erst nach 30 min unerheblich wird, sind alle Messungen innerhalb 30 und 40 min nach dem Mischen auszuführen. Da die Extinktion auch mit einer Erhöhung der *Temperatur* zunimmt, werden alle Messungen bei 20° $\pm$ 1° ausgeführt. Mit zunehmendem *Weinsäuregehalt* sinkt die Extinktion der

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 481 (1949).

[2] Proc. Indian Acad. Sci. 1943.

[3] Anmerkung des Ref.: Borsäure H_3BO_3 gibt beim Erhitzen auf 100° Wasser ab; man trocknet sie deshalb besser 12 Std über konz. Schwefelsäure und bei 50° im Trockenschrank.

reinen Reagenzien-Vergleichslösung bis zu einem Zusatz von 3 ml der 2%igen Lösung merklich, worauf ein weiterer Zusatz nur wenig ausmacht. Mit einem Zusatz von 3 ml der 2%igen Weinsäurelösung auf 4 ml Morinlösung bei nachfolgender Verdünnung auf 30 ml glauben die Verfasser, die geringste Farbintensität und die niedrigste Extinktion der blanken Reagenzienlösung zu erreichen. Bei Gegenwart von Borsäure steigt die Extinktion mit zunehmendem Weinsäuregehalt bis zu einer Zugabe von 12 ml der 2%igen Lösung (auf 4 ml Morinlösung), um von da ab wieder ganz schwach abzusinken. Mit steigendem *Morinzusatz* nimmt die Farbintensität der Borsäure-Morin-Komplexlösung bis zu einer Menge zwischen 7 und 10 ml der 0,1%igen Morinlösung auf 30 ml Gesamtflüssigkeit zu; doch beeinträchtigt eine hohe Morinkonzentration die Empfindlichkeit der Messung sehr. Als Mittelweg wurde deshalb eine Menge von 4 ml Morinlösung auf 30 ml gewählt. Der Einfluß von *Wasser* auf die Borsäure-Morin-Komplexverbindung ist so groß, daß darauf eine Methode zur Wasserbestimmung für solche Fälle aufgebaut werden kann, bei denen die Methode von Karl Fischer schon versagt. Die Abtrennung der Borsäure mittels *Methylalkohol*, z. B. aus pflanzlichem und dergleichen Material, ist bei der photometrischen Bestimmung der Borsäure als Morin-Komplexverbindung nicht angängig, weil es offenbar nicht gelingt, den die Farbreaktion störenden Alkohol vollständig zu entfernen.

Als Endergebnis ihrer Untersuchungen geben die Verfasser folgende Vorschrift für die Aufstellung der Eichkurve an:

In 10 vollständig trockene, mit Glasstopfen versehene Meßzylinder von 50 ml Inhalt gibt man Standardborsäurelösung in steigenden Mengen von 20—200 γ Bor. In jeden Zylinder kommen dann 4 ml 0,1%ige Morinlösung und 12 ml 2%ige Weinsäurelösung, worauf mit wasserfreiem Aceton auf 30 ml gebracht wird. Nach dem Mischen läßt man 30 min stehen und mißt dann innerhalb der nächsten 10 min. (Die Verfasser benützten 4 cm-Küvetten im Spekker-Photometer mit Ilfordfilter 601, violett.) A. Eichler.

Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in schmiedbaren Aluminiumlegierungen beschreibt A. J. Swain[1]. Der Verf. fand eine quantitative Beziehung zwischen dem Wasserstoffgehalt und der Blasenbildung, wenn man Blättchen der Legierungen in geschmolzenes Kaliumbichromat eintaucht. Es wurden Proben von etwa 2,5 g benutzt. Die Dichten der Proben wurden vor und nach dem Eintauchen in das Salzbad bestimmt. Die Genauigkeit der Dichtebestimmung betrug 0,001 g/cm³ bei einer Dichte von etwa 2,6 g/cm³. Der Vorgang der Salzbadbehandlung ist folgender. Die anhaftende Oxydschicht auf der Oberfläche wird direkt vor dem Eintauchen durch Bürsten entfernt. Die Proben werden senkrecht an einem Metalldraht (z. B. Inconel) aufgehängt und etwa 12,5 cm tief in ein Bad von geschmolzenem Kaliumbichromat bei 580 $\pm$ 5° C 10 min lang eingetaucht. Man läßt an der Luft abkühlen und entfernt das anhaftende

[1] J. Inst. Met. **16**, 863 (1949).

Kaliumbichromat mit kochendem Wasser. Dann berechnet man das Verhältnis der entstandenen Lücken zum festen Metall nach der Beziehung

(Anfangsdichte — Enddichte) : Enddichte

Trägt man dieses Verhältnis graphisch gegen den Wasserstoffgehalt (bestimmt durch Vakuumextraktion) auf, so liegen die Punkte bei verschiedenen Legierungen nahezu auf einer Geraden. Man erhält also auf diese Weise eine Eichkurve, mit Hilfe derer man den Wasserstoffgehalt unbekannter Legierungen schnell bestimmen kann, wobei die Genauigkeit etwa $\pm$ 0,10 ml/100 g beträgt. Die Methode ist nicht anwendbar für Gußlegierungen. URSULA FELDMANN.

Eine spektrophotometrische Differenzmethode zur Bestimmung geringer Mengen von Aluminium neben ebensolchen von Eisen teilt W. H. DAVENPORT[1] mit. Der Verfasser macht hierzu von dem Umstand Gebrauch, daß in Essigsäure-Acetatlösung ($p_H = 5{,}5$) die Absorptionsmaxima der Komplexverbindungen des Aluminium- und Eisen(III)-Ions mit *Ferron* (8-Oxy-7-jod-5-chinolinsulfosäure) weit auseinander liegen[2]. Während die Absorption des Aluminiumkomplexes bei 600 mμ nahezu gleich Null ist, ist die der Eisenverbindung in diesem Bereich nicht unerheblich ($\log \frac{I_0}{I}/cm = 0{,}085$ für 20 γ Eisen in 25 ml Lösung); bei 370 mμ hingegen ist der entsprechende Wert für die Aluminiumverbindung 0,24 und für die Eisenverbindung 0,1 für je 20 γ der Metalle in 25 ml Lösung. Wenn man also die Extinktion der Eisenverbindung bei 600 mμ mißt und aus Eichkurven den dieser entsprechenden Wert bei 370 mμ entnimmt, erhält man durch Subtraktion den auf das Aluminium entfallenden Anteil der Extinktion bei 370 mμ. Die Farbkomplexverbindungen sind mindestens 24 Std haltbar. Störend wirken alle Ionen, welche mit Oxychinolin in schwach saurer Lösung Fällungen geben (z. B. Uran, Thorium, Zirkon, Kupfer, Nickel, Chrom, Molybdän, Mangan, Zink, nicht Magnesium), wenn sie in gleicher Konzentration wie das Aluminium vorhanden sind. Das Verfahren ist anwendbar für Aluminiummengen von 0—50 γ bei Gegenwart von 0—100 γ Eisen. In diesem Bereich ist das BEERsche Gesetz streng gültig.

Ausführung der Bestimmung: In einen 25 ml-Meßkolben bringt man 5—10 ml der annähernd neutralen Probenlösung mit einem Gesamtgehalt an Eisen und Aluminium von 10—60 γ. Hierzu fügt man in der angegebenen Reihenfolge 1 ml 1 : 9 verdünnte Salzsäure, 1 ml 1 : 9 verdünnte Salpetersäure, 5 ml 10%ige Ammoniumacetatlösung und 2 ml 0,2%ige wäßrige Ferronlösung. Man verdünnt auf 25 ml und bestimmt in 1 cm-Küvetten im Spektrophotometer die Extinktion bei 600 und 370 mμ. Einer für Eisen bei 600 mμ aufgestellten Eichkurve entnimmt man den Eisengehalt, liest aus der für dieses Element bei 370 mμ aufgestellten Eichkurve den entsprechenden Extinktionswert ab und subtrahiert ihn vom

[1] Analytic. Chemistry **21**, 710 (1949).

[2] Vgl. hierzu: YOE, J. H.: J. Americ. Chem. Soc. **54**, 4139 (1932); vgl. diese Z. **97**, 49 (1934); und SWANK, H. W., u. M. G. MELLON: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **9**, 406 (1937); vgl. diese Z. **116**, 57 (1939).

Gesamtwert der Extinktion bei 370 mμ. Die Differenz ergibt die dem Aluminiumgehalt entsprechende Extinktion.

Zur Aufstellung der Eichkurven benutzt man Eisen- und Aluminiumchloridlösungen, die 10 γ Fe bzw. 10 γ Al im Milliliter enthalten. A. EICHLER.

Über eine Methode zur Trennung der seltenen Erden berichten G. BECK und A. GASSER[1]. Das Verfahren beruht auf der fraktionierten Fällung der ammoniakalisch gemachten Komplexe, die die seltenen Erden mit Nitrilotriessigsäure $N(CH_2COOH)_3$ bilden, durch allmähliche Zugabe von Salpetersäure in Gegenwart von Ammoniumoxalat. Zuerst fällt La als Oxalat innerhalb des p_H-Bereiches 7,5—4, es folgt Nd zwischen den p_H-Werten 6,9—3,6 und dann fallen der Reihe nach alle Glieder bis Lu aus, vorausgesetzt, daß zur Komplexbildung nicht zuviel Nitriloessigsäure verwendet wurde. Die schwächer elektropositiven Erden verdrängen die stärker basischen aus dem anionischen Komplex. In der Reihe La—Y nimmt die Stabilität der Nitriloacetate ab.

Zur Aufarbeitung eines Erdgemisches, enthaltend Nd, viel Sm (Eu), Gd, Tb und Dy wurde eine kombinierte Methode angewendet. Im Prinzip verfuhr man so, daß man zuerst das Sm und Eu nach I. C. MARSH[2] mit Natriumamalgam entfernte, dann das Te als Terbiumperoxyd nach G. BECK[3] abschied und schließlich die übrigen Erden der fraktionierten Fällung aus der Lösung der Nitrilotriacetate unterwarf.

Im Anhange wurden die Ammoniakate der Chloride von Sm, Gd Dy, Er und Y dargestellt und dem thermischen Abbau unterworfen.

R. LANG.

Über die Leitfähigkeitstitration von Quecksilber(II)-nitrat mit Kaliumcyanid berichtet R. GAUGUIN[4]. Eine zur Titration von Hg(II)-nitrat und von vorhandener freier Säure auswertbare Leitfähigkeitskurve erhält man unter folgenden Bedingungen: 1. Es soll Kaliumchlorid in mindestens doppelt so hoher molarer Konzentration vorhanden sein, als Hg(II)-nitrat. 2. Die Säurekonzentration darf nicht zu klein sein. Am besten sei sie von der gleichen Molarität wie die des Quecksilbers. 3. Die Quecksilbernitratlösung soll wenigstens 10mal verdünnter sein als die Kaliumcyanidlösung. Man erhält dann eine Leitfähigkeitslinie mit 2 scharfen Knicken. Der aufsteigende Ast der Kurve bis zum ersten Knick entspricht dem Vorgang $Hg^{++} + 2\,CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_2$. Bis zum zweiten Knick wird die vorhandene Säure neutralisiert nach $H^+ + CN^- \rightleftharpoons HCN$. Im dritten aufsteigenden Ast befindet sich noch ein sehr undeutlicher Knickpunkt, der etwa die Reaktion $Hg(CN)_2 + 2\,CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{--}$ begrenzt. Der Einfluß der Konzentration der Ionen Hg^{++}, H^+ und Cl^- auf die Leitfähigkeitskurve wurde geprüft. Durch die Leitfähigkeitstitration mit Cyanid können Hg^{++}-Ionen bis

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 41 (1949).
[2] J. chem. Soc. **1942**, 523.
[3] Angew. Chem. **52**, 151 (1939).
[4] Analytica Chimica Acta **3**, 489 (1949).

zu einer Konzentration von 10^{-4} Mol auf 0,5—0,7% genau und freie Säure bis zu einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol auf 1% genau bestimmt werden. Die Leitfähigkeitsmessungen gaben Gelegenheit, folgende Gleichgewichtskonstanten zu berechnen:

$$\frac{[Hg^{++}][CN^-]^2}{[Hg(CN)_2]} = 10^{-21,7}, \quad \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 10^{-9}, \quad \frac{[Hg(CN)_2][CN^-]^2}{[Hg(CN)_4^{--}]} = 10^{-6}.$$

R. Lang.

Eine neue Mikroreaktion auf Thallium teilt H. Jurány[1] mit. Diese besteht in der Bildung orange- bis granatroter Krystalle einer Caesium-Thallium(III)-Verbindung, wenn man das schwarze Thallium(III)-jodid mit Caesiumchlorid versetzt. Die wahrscheinlich regulären Kryställchen zeigen vielerlei Formen, Würfel, rechtwinklige Platten, Oktaeder- und Tetraederformen usw. Abgestumpfte Ecken oder Kanten erscheinen durch Totalreflexion oft schwarz. Mit Rubidium tritt die gleiche Reaktion, jedoch mit geringerer Empfindlichkeit und weniger Sicherheit ein. Störend wirken vor allem Arsen(V), Antimon(V), Wismut, Kupfer, Silber, Platin(IV). Blei gibt gelbgrüne Nadeln und Gold(III) schwarze Würfel von Caesium-Gold(III)-jodid ($CsAuJ_4$), neben welchen die roten Caesium-Thallium(III)-jodid-Krystalle aber gut zu erkennen sind. Bei Vorliegen besonders kleiner Mengen von Thallium, wie sie bei toxikologischen Untersuchungen auftreten können, werden dieselben durch Versetzen mit einigen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung und Fällung mit Ammoniumsulfid am Eisensulfid angereichert. Das Eisen stört bei der weiteren Prüfung nicht.

Ausführung der Reaktion: Nach Abtrennung der vorhergehenden analytischen Gruppen, nach Isolierung als Thallium (I)-chlorid oder nach Ätherextraktion von Thallium (III)-chlorid wird durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure und etwas Kaliumchlorat zu Thallium (III)-ion oxydiert. Ein Tropfen der oxydierten Lösung wird auf einem Objektträger auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und mit einem den Abdampfrückstand eben bedeckenden Tropfen 10%iger Salzsäure wieder gelöst. Nach Zusatz eines Mikrotropfens gesättigter Natriumjodidlösung entsteht bei Gegenwart von Thallium eine schwarze Trübung von Thallium (III)-jodid. Diese löst sich beim Umrühren im Überschuß des Fällungsmittels größtenteils wieder auf, es setzt sich nur am Rand des Tropfens ein schmaler schwarzer Saum ab. Diese schwarze Bildung kann als Vorprobe auf Thallium gewertet werden. Neben den Probetropfen bringt man jetzt ein Wassertröpfchen, in welchem ein winziges Körnchen Caesiumchlorid gelöst ist, auf und läßt dieses in den Probetropfen hineindiffundieren. Es bilden sich dann allmählich die eingangs beschriebenen Kryställchen aus. Am Rande des Tropfens entstehen vorwiegend symmetrisch-ungleichseitige sechsseitige, oft terrassiert aussehende Plättchen. Man findet diese am leichtesten im auffallenden Licht, wo sie durch orangerote Lichtreflexe auffallen. Die Kryställchen sind in Alkohol, Äther und Aceton löslich, schwerlöslich im Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Benzol.

Die Erfassungsgrenze der Reaktion ist 0,06 γ Thallium, die Krystalle sind im Durchschnitt 10—20 μ groß. A. Eichler.

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 398 (1949).

Um Titan und Eisen in Titanerzen aus der gleichen Einwaage zu bestimmen, reduziert B. A. SHIPPY[1] die schwefelsaure Lösung mit amalgamierten Zink und titriert Titan(III)- und Eisen(II)-Ion nacheinander mit Kaliumpermanganat potentiometrisch oder gegen Redoxindikatoren. Der Endpunkt der Titantitration wird durch Methylenblau, derjenige der Eisentitration durch o-Phenanthrolin angezeigt. Die Oxydationspotentiale der beiden zu bestimmenden Ionen liegen um 500 mVolt auseinander. Als Titriergefäß dient ein dreifach tubulierter 1-l-Rundkolben. Durch einen der äußeren Tuben geht, durch die Bohrung eines Gummistopfens geführt, die Spitze der Bürette, durch den anderen äußeren Tubus, ebenfalls in einem Gummistopfen sitzend, das untere Ende eines JONES-Reduktors. Der mittlere Tubus ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den ein Thermometer sowie Zu- und Ableitungsrohr für CO_2 gehen. Das Zuleitungsrohr endigt kurz über dem Boden des Kolbens, wo es zu einer Spitze ausgezogen und rechtwinklig gebogen ist. Die Thermometerkugel befindet sich etwa 2 cm oberhalb der Spitze dieses Einleitungsrohres. Das im Reduktor befindliche Zink wird auf die übliche Art amalgamiert; seine Körnung entspricht einem 25 Maschen/Zoll-Sieb.

a) Herstellung der Probenlösung. Von kieselsäurefreien Titaneisenmineralien werden 0,25—0,35 g durch Schmelzen mit 7 g geschmolzenem Kaliumbisulfat oder durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniumsulfat aufgeschlossen; kieselsäurehaltige Erze werden unter Zugabe von Natriumfluorid geschmolzen. Der Schmelzkuchen wird in 25 ml 1 : 1 verdünnter Schwefelsäure und etwa 50 ml heißem destilliertem Wasser gelöst. Ist eine Titanlösung zu untersuchen, dann raucht man eine entsprechende Menge derselben mit 25 ml 1 : 1 verdünnter Schwefelsäure ab und verdünnt mit destilliertem Wasser auf ungefähr 100 ml.

b) Reduktion und Titration. Der mit heißer 5%iger Schwefelsäure und heißem Wasser durchgespülte Reduktor wird in den Tubus des Titriergefäßes eingesetzt. In diesem befinden sich 50 ml 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure und bei natriumfluoridhaltigen Aufschlüssen 1 g Borsäure. Dann gibt man die nahezu siedendheiße, mit 4 Tropfen 0,5%iger wäßriger Methylenblaulösung versetzte Analysenlösung in den Reduktor und beläßt hier 15 min, während man die Luft aus dem Titrierkolben durch einen schwachen Kohlendioxydstrom verdrängt. Die reduzierte Lösung läßt man mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 100 ml/min abfließen und wäscht die Säule 4mal mit 100—125 ml heißer 5%iger Schwefelsäure und anschließend mit heißem Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von etwa 900 ml aus. Es ist darauf zu achten, daß hierbei keine Luft mit in die Zinksäule kommt. Die Lösung, deren Temperatur etwa 60° betragen soll, wird nun mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bis zur leichten Blaufärbung titriert. Der Permanganatverbrauch entspricht dem vorhandenen Titan. Während des Titrierens verstärkt man den Kohlendioxydstrom im Interesse einer besseren Durchmischung.

Die titrierte Lösung wird mit kaltem Wasser auf etwa 25° abgekühlt, mit 8 Tropfen 0,025 m Eisen(II)-o-Phenanthrolinlösung versetzt und mit der 0,1 n Permanganatlösung weitertitriert, bis Blaugraufärbung eintritt. Ein weiterer Tropfen Permanganatlösung muß dann eine rein blaue Färbung und damit den Endpunkt der Eisentitration erkennen lassen. Da der Indikator selbst durch Permanganat oxydiert wird, ist eine Korrektur von 0,25 ml anzubringen.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 698 (1949).

Die an Titanerzen mit etwa 36—38% Titan und 40—44% Eisen erhaltenen Resultate stimmen mit den nach anderen Verfahren gewonnenen Werten bis auf etwa $\pm$ 0,3% überein. Vanadium, Molybdän, Chrom und andere durch Zink reduzierbare bzw. mit Permanganat oxydierbare Ionen stören; wenn ihre Menge bekannt ist, können aber entsprechende Korrekturen angebracht werden. In den meisten hochprozentigen Titanerzen liegt ihre Menge unter 0,3%. A. Eichler.

Zur Steigerung der Genauigkeit bei der Bestimmung von Ammonium nach der Formaldehyd-Methode führt H. A. J. Pieters[1] die Titerstellung der für die Titration verwendeten Lösungen nach der gleichen Methode an einem Ammoniumsalz aus, dessen Gehalt nach der Destillationsmethode festgestellt wurde. Der Verf. gibt folgende Arbeitsvorschrift:

Etwa 2,5 g des Ammoniumsalzes werden in kohlensäurefreiem dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird gegen Methylrot neutralisiert, in einen 500 ml-Meßkolben übergespült und mit kohlensäurefreiem dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Von dieser Stammlösung entnimmt man 20 oder 25 ml und versetzt sie in einem mit Schliffstopfen ausgestatteten Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml handelsüblicher, 30%iger Formaldehydlösung und 25 ml 0,1 n Natronlauge. Nach 15 min titriert man den Laugenüberschuß mit 0,1 n Säure gegen Phenolphthalein als Indikator zurück. Mit einem Ammoniumsalz vom gleichen Typus, dessen Gehalt man nach der Destillationsmethode bestimmt hat, führt man gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen eine Vergleichsbestimmung aus. A. Eichler.

Für die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Pflanzennährlösungen eignet sich nach F. W. Kunstmann[2] die Reaktion mit Nessler-Reagens, wenn man 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,2 m, Nessler-Reagens (DAB 6) versetzt. Die Farbe wird mit dem Pulfrich-Photometer (Filter S 43) gemessen. Es besteht lineare Beziehung zwischen Extinktion und Ammoniak-Konzentration mit einem mittleren Fehler von 0,57%. Die kleinste quantitative erfaßbare Stickstoffmenge ist 0,1 γ N/ml. Änderungen im Stickstoff-Gehalt um 0,03 γ N/ml sind noch zu erkennen. Das Verfahren wurde an Lösungen von Ammoniak und von verschiedenen Ammoniumsalzen geprüft, außerdem ergab es auch in Pflanzennährlösungen, die mit gemessenen Mengen NH_4Cl versetzt wurden, reproduzierbare Werte. In den Nährlösungen vorhandenes Magnesium wird zunächst durch Fällung mit n Natronlauge entfernt.

Mit kleinerer als der angegebenen Menge Nessler-Reagens ergeben sich gekrümmte Extinktionskurven. Ursula Feldmann.

Zur Bestimmung von Hydrosulfit (Dithionit) empfiehlt F. L. Hahn[3] die Titration mit neutraler Eisen(III)-chloridlösung unter Verwendung eines Gemisches von Rhodanid und Ferrocyanid als Indikator. Das Indikatorgemisch hat den Vorzug, daß sich die Annäherung an das Titrationsende durch das stärkere Auftreten der Eisenrhodanid-Färbung

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 165 (1949).
[2] Z. Pflanzenernährg. **43**(88), 67 (1949).
[3] Analytica Chimica Acta **3**, 62 (1949).

bemerkbar macht. Im Endpunkt selbst schlägt die Farbe scharf nach Blau um. Nach dem Umschlag ist die Lösung bei geringem Eisenüberschuß hellblau, bei etwas größerem dunkelblau und bei sehr großem rotbraun.

Die erste schnelle Titration dient zur Orientierung. Bei der exakten Bestimmung muß das Eisenchlorid vorgelegt werden, um Luftoxydation des Dithionits zu vermeiden, und zwar nimmt man, wenn die austitrierte Lösung hellblau war, die gleiche Menge Eisenchloridlösung, die verbraucht wurde, zum Vorlegen; bei dunkelblauer Lösung 0,5—1 ml weniger, bei dunkelbrauner — was selbst bei sehr schneller Titration nach einiger Übung selten vorkommt — 1 bis 2 ml weniger. Man wird jetzt für die Endtitration nur 0,5—1 ml Eisenchloridlösung verbrauchen, so daß der Fehler durch Luftoxydation auf ein Minimum herabgesetzt wird. Man kann dann also langsam auf den Umschlag nach hellblau titrieren. Man erreicht auf diese Weise ohne Schutzgas oder Rücktitration eine Genauigkeit von 0,1%.

Als Titrierflüssigkeit benutzt man eine 0,5742 molare „neutrale", d. h. ohne Säurezusatz hergestellte Eisen(III)-chloridlösung. Als Indikator dient eine Lösung von etwa 10 g Kalium- oder Ammoniumrhodanid und 2 g Kalium- oder Natriumferrocyanid in 1 l Wasser. Für jede Titration werden etwa 5 ml Indikatorlösung benutzt. URSULA FELDMANN.

Die quantitative Trennung der Tellurite und Tellurate gelingt nach M. HAISSINSKY und M. COTTIN[1] auf Grund der Tatsache, daß Alkalitellurate in saurer, neutraler und alkalischer Flüssigkeit löslich sind, während Alkalitellurite sich wohl auch im sauren oder alkalischen Medium lösen, in der Nähe der neutralen Reaktion aber ausfallen. Bei p_H 4,2 kann die Trennung einfach und verhältnismäßig rasch durchgeführt werden. Neutralisiert man die Säuren unter Verwendung einer Glaselektrode, dann genügt eine Operation. Bei Gebrauch eines Farbindikators ist das Filtrat nach Zusatz von ein wenig Salzsäure neuerdings zu neutralisieren, wobei noch 1—3% der vorhandenen tellurigen Säure ausfallen. Man läßt den Niederschlag 1—2 Std sich absetzen, filtriert, wäscht mit einer geeigneten Pufferlösung oder einer sehr verdünnten Säure vom p_H-Wert 4,2 und trocknet bei 110°. Die Trennung ist auf 0,2—0,5% genau. Die Verfasser verwendeten das Verfahren zum Studium des Austausches von Tellur zwischen H_2TeO_3 und H_6TeO_6 mit Hilfe von Radio-Tellur. Es ergab sich, daß der Austausch des Tellurisotops in saurer Lösung unbedeutend ist oder jedenfalls bei Temperaturen zwischen 18 und 95° äußerst langsam verläuft. R. LANG.

Als innerer Indikator für die Titration von Hypochlorit mit Arsenit ist nach I. H. YOUNG und R. N. DAS GUPTA[2] *Chinolingelb* sehr gut geeignet. Der Indikator muß kurz vor dem Titrationsende, etwa 2—3 ml vor dem Endpunkt, zur Probe gefügt werden. Der Farbumschlag ist scharf, er erfolgt von farblos nach gelbgrün. Der Hauptmangel der Methode von PENOT — die Verwendung eines Tüpfelindikators — ist damit behoben. R. LANG.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 226 (1949).
[2] Analyst (Lond.) **74**, 367 (1949).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

W. Dick. H. Zellner. H. Freytag. A. Eichler. R. Klockmann. K. Hinsberg. E. Baertich. K. Gaede.

Literatur. Karl Freudenberg, *Organische Chemie. Hochschulwissen in Einzeldarstellungen.* 6. unveränderte Auflage. 232 Seiten. Verlag von Quelle & Meyer, Heidelberg 1948. DM 6,80.

Das kleine Buch[1] vermittelt dem Studierenden einen klaren Überblick über das umfangreiche Gebiet der organischen Chemie. Der allgemeine Teil enthält die theoretischen Grundlagen über die Sonderstellung des Kohlenstoffs und über die Bedeutung der Bruttoformeln, der Molekülformeln und der bildlichen Darstellung der Raumformeln. Er schließt mit einer kurzen Darstellung der Atom- und Molekülkräfte. Im systematischen Teil werden zunächst die Kohlenwasserstoffe, dann die einfach und mehrfach substituierten Verbindungen besprochen. Zum Schluß sind in dem Kapitel der gemischt substituierten Verbindungen die Oxysäuren, Zuckerarten, Polysaccharide, Ketonsäuren, Aminosäuren, Eiweißstoffe, die natürlichen und künstlichen Farbstoffe aufgenommen. Auch eine kurze Darstellung von Umlagerungsreaktionen wird gegeben. An geeigneten Stellen des systematischen Teils werden weitere theoretische Grundlagen wie die freie Drehbarkeit der Atome im Molekül, die Radikale, die Spannungslehre, die Struktur- und Raumisomerie, die Tautomerie und die Redox-Systeme behandelt. Technische Verfahren finden ebenfalls Erwähnung. Mit dieser Gliederung des Stoffes umgeht der Verfasser bewußt die Einteilung in aliphatische und cyclische Verbindungen, erreicht aber damit eine außerordentlich klare Darstellung eines sehr umfangreichen Stoffes.

Das kleine Buch bietet eine besonders klare und zugleich in moderner Darstellung gegebene Einführung in die Organische Chemie, die dem Anfänger zum Studium der Organischen Chemie, dem Naturwissenschaftler wie dem Mediziner, sehr zu empfehlen ist.

Kurt Hellmich, *Organische Chemie, Repetitorium für Studierende.* 168 Seiten. Filser-Verlag, München 1948. Preis DM 4,20.

Mit dem vorliegenden kleinen Buch beabsichtigt der Verfasser, den Studierenden durch Fragen und Antworten auf die mündliche Prüfungsform vorzubereiten. Der behandelte Stoff gliedert sich in einen kurzen allgemeinen Teil und in einen speziellen Teil der organischen Verbindungsgruppen. Die folgenden kürzeren Abschnitte enthalten Fragen über den Aufbau und über die Eigenschaften der Farbstoffe, Vitamine, Hormone und der Alkaloide. Das Repetitorium kann somit dem Studierenden einen Gesamtüberblick über die Grundlagen der organischen Chemie vermitteln.

[1] Vgl. diese Z. **115**, 442 (1938/39).

W. Langenbeck, *Einführung in die Organisch-Technische Chemie.* 102 Seiten mit 41 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1949. Preis brosch. DM 9,—.

Dieses Buch weist den Studenten zunächst auf die vier technisch häufig angewandten Grundverfahren, das Gegenstromprinzip, die kontinuierliche Arbeitsweise, die Verwendung von Katalysatoren und die Anwendung von Hochdruck hin, die dann in den folgenden Abschnitten in einer Auswahl technischer Prozesse hauptsächlich Anwendung finden. In einzelnen Abschnitten werden die Kokerei, das Erdöl, die Kohlehydrierung und die katalytischen technischen Verfahren behandelt, die vom Kohlenoxyd und vom Acetylen ausgehen. Im Abschnitt Fette, Seifen und Textilhilfsmittel ist die Gewinnung der Fette, der Fettsäuren, der Seife, des Glycerins sowie die Fettsäuresynthese beschrieben. Die Textilseifen und die synthetischen Waschmittel sind nur kurz erwähnt. Ausführlicher ist die Technologie der Zuckerindustrie, des Gärungsgewerbes, der Zellstoff-Fabrikation und der Explosivstoffe aufgenommen. Im Kapitel der Kunststoffe finden die einzelnen Kunststoffe und ihre Ausgangsmaterialien Erwähnung, während auf die eigentliche Technologie der Kunststoffe nur unvollkommen eingegangen ist. Das Buch ist als eine Ergänzung zu dem beliebten, bereits in 8. Auflage erschienenen Lehrbuch der Organischen Chemie anzusehen, durch das der Studierende einen Einblick in das umfangreiche Gebiet der organisch-chemischen Technologie erhalten kann. W. Dick.

1. Elementaranalyse.

Ein Verfahren zur Schnellbestimmung von Bor in organischen Borverbindungen beschreiben A. L. Conrad und M. S. Vigler[1], bei dem mit Sauerstoff unter Druck und mit Permanganat oxydiert und die gebildete Borsäure titriert wird. Der ganze Zeitaufwand beträgt 3 Std.

Eine Probe von 0,2 g wird in Stickstoffatmosphäre in eine Gelatinekapsel mit einem Stück Schmelzdraht eingewogen, diese in eine Verbrennungsbombe nach Parr gebracht und die aus der geschlossenen Kapsel herausführenden Drahtenden an die stromlosen Zündkontakte der Druckbombe angeschlossen. Ein Röhrchen mit 10 ml einer 5%igen Sodalösung wird dazu innen an die Wandung gelehnt. Nachdem die Bombe geschlossen, in ein Wasserbad eingesenkt und unter Sauerstoffdruck von 35 Atm gesetzt ist, zündet man elektrisch. Nach 5 min kippt man die Sodalösung zur Aufsaugung der Verbrennungsgase und läßt nach ½ Std Abkühlung den Überdruck vorsichtig entweichen. Dann spült man die Bombe in einem 250 ml-Rundkolben aus und säuert mit Salzsäure auf p_H 1—4 an. Bei aufgesetztem Kühler leitet man Stickstoff durch den Kolben, erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise 1,5%ige Permanganat-Lösung bis zur bleibenden Färbung zu. Die Farbe wird mit gesättigter Sulfitlösung wieder beseitigt. Nach Abkühlung und gründlichem Ausspülen des Kühlers wird mit Natronlauge in Gegenwart von Mannit titriert, wobei man den Endpunkt mit p_H-Meter bestimmt. H. Zellner.

Tellur und Selen als Katalysatoren beim Kjeldahl-Aufschluß verglich R. B. Bradstreet[2]. Zunächst war zu vermuten, daß Te dem

[1] Analytic. Chemistry **21**, 585 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1012, 1013 (1949).

Se ähnliche katalytische Eigenschaften besitze. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle (m-Dinitrobenzol, p-Nitrobenzoesäure, p-Nitranilin, 1-Amino-benzothiazol, Acetanilid und Anthranilsäure) zeigte es sich aber, daß Te allein, Te-Verbindungen und Kombinationen des Te mit Eisen(II)- oder Kupfersulfat zu niedrige Stickstoffwerte geben. Hingegen liefert Se allein oder gemeinsam mit Eisen(II)- oder Kupfersulfat zufriedenstellende Werte. Na-selenit und Na-selenat führen manchmal zu etwas zu niedrigen Werten. Sonach kann Te nicht allgemein als Katalysator des KJELDAHL-Aufschlusses verwendet werden. H. FREYTAG.

G. M. SCHWAB und ELLY SCHWAB-AGALLIDIS[1] untersuchten den Mechanismus der Selen-Katalyse an dem Verlauf der Zersetzung einer 0,4 molaren Lösung von Anilin in 3 ml konz. Schwefelsäure bei 210—280° in Gegenwart von 0,8—8 mg Selen in Form von seleniger Säure. In den ersten Minuten ist ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit unter Schwarzfärbung der Schwefelsäure zu beobachten; darauf fällt die Geschwindigkeit rasch ab und gelangt in ein Stadium, in dem sie gemäß einer Reaktion 1. Ordnung kleiner wird. Die in diesem Stadium beobachteten Reaktionskonstanten sind der Selenmenge angenähert proportional und unabhängig von der Temperatur. Die hohe Anfangsgeschwindigkeit ist nach Annahme der Autoren durch abwechselnde Reduktion der selenigen Säure durch Anilin zu Selen und dessen Wiederoxydation durch Schwefelsäure zu erklären. Während des Abfalls der Anfangsgeschwindigkeit vereinigt sich das kolloidale Selen zu größeren Tröpfchen. Während der Reaktionsperiode 1. Ordnung haben diese Tröpfchen eine gleichbleibende Größe von etwa 0,07 mm erreicht, die größenordnungsmäßig mit der aus theoretischen Überlegungen berechneten Tröpfchengröße übereinstimmt. An der Oberfläche werden die Tröpfchen durch die Schwefelsäure zu seleniger Säure oxydiert, an welcher das durch Diffusion herangelangende Anilin unmeßbar rasch reagiert.

A. EICHLER.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Den Makro- und Halbmikronachweis der Alkohole mit Hilfe des Vanadin-Oxin-Komplexes beschreiben F. BUSCARONS, J. L. MARÍN und J. CLAVER[2] in Fortführung ihrer früheren Versuche[3].

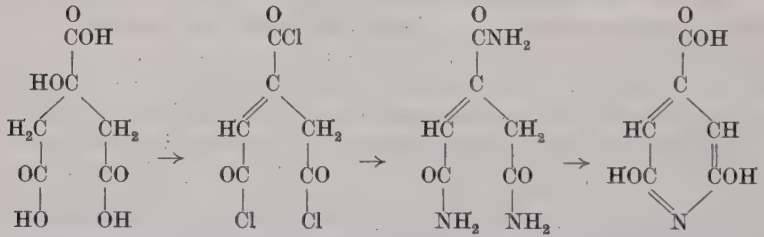
3—5 ml der auf Alkoholgehalt zu prüfenden Lösung werden mit 0,5—1,0 ml einer wäßrigen Ammoniumvanadat-Lösung (20—30 mg/l) und einer 2,5%igen Oxychinolin-Lösung in 6%iger Essigsäure bis zur völligen Ausfällung des Vanadats versetzt. Das Volumen der wäßrigen Reagenzien muß kleiner sein als das der zu prüfenden Lösung. Die rote Färbung entsteht binnen 5—15 min. Der Halbmikro-Nachweis wird in einem Mikro-Reagensglas mit höchstens 0,5 ml durchgeführt. In rein wäßrigen Lösungen wird der Nachweis in gleicher Weise vorgenommen, jedoch fügt man vorher Benzol oder Trichloräthylen in einer Menge zu, die etwas größer ist als die der zu prüfenden Lösung. Insbesondere Trichloräthylen erhöht

[1] Naturwissenschaften **36**, 254 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 417 (1949).
[3] Analytica Chimica Acta **3**, 310 (1949); vgl. diese Z. **130**, 369 (1950).

die Empfindlichkeit der Reaktion. Die Verdünnungsgrenze bei organischen Lösungsmitteln oder ihren Gemischen beträgt 1,5—2,5%, bei wäßrigen Lösungen 2,5 bis 5,0% Alkohol (Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amyl-, Isopropylalkohol). In beiden Fällen sind noch 0,0075 ml Alkohol erfaßbar. H. FREYTAG.

Die Empfindlichkeit des Nachweises und der Bestimmung von Formaldehyd mit Fuchsinschwefliger Säure (SCHIFFS Reagens) wird durch den Zusatz von *Ketonen* wesentlich erhöht, wie C. L. HOFFPAUIR und R. T. O'CONNOR[1] festgestellt haben. Bei einem Gehalt der Meßlösung von 8 Vol.-% Aceton ist das Maximum dieses Effektes mit einer Erhöhung der Licht-Absorption auf das 1,8fache erreicht. Das Maximum der Absorption selbst tritt bei Gegenwart von Aceton in $3^1/_4$ Std ein, während die hierzu benötigte Zeit ohne Aceton 2 Std beträgt. Durch den Acetonzusatz wird auch die Haltbarkeit der Färbung gesteigert. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums (590 mμ) wird durch das Keton nicht geändert. Andere Ketone (Methyl-n-propylketon, Diaethylketon, Diacetonalkohol [4-Oxy-4-methyl-2-pentanon] Methylaethylketon) zeigen keine bessere Wirkung als das als Lösungsmittel viel gebrauchte Aceton. A. EICHLER.

Ein fluorometrisches Verfahren zur Bestimmung von Citronensäure, und zwar in Mengen von 10—75 γ der wasserfreien Verbindung, auch in Citronensaft, wird von E. LEININGER und S. KATZ[2] angegeben. Es beruht auf der Bildung der stark fluorescierenden Verbindung Ammoniumcitrazinat, die nach folgendem Stufenschema verläuft:



und der Messung der Intensität der hierbei entstehenden Fluorescenz. Es ist ein besonderes, jedoch einfaches und im folgenden näher beschriebenes Gerät erforderlich.

Arbeitsweise: Die insgesamt 10—75γ enthaltende Probelösung wird in ein 25-ml-Pyrex-ERLENMEYER-Kölbchen (Abb. 1A) gegeben, das zur Entwässerung des Inhalts 2 Std lang im Vakuum auf 65—70° gehalten wird. Der Rückstand wird mit 15 mg wasserfreiem Natriumcarbonat und 2 ml Thionylchlorid versetzt und das Gemisch im Ölbad bei 95—100° erhitzt. Zu diesem Zweck wird dem Kölbchen mittels eines Schliffes ein Pyrexrohr (B) von 15 mm Durchmesser und 260 mm Länge aufgesetzt, das in halber Höhe eine Verengung mit Glaswollpfropfen trägt und darüber mit „Dehydrite"[3] als Trockenmittel beschickt ist, so daß das

[1] Analytic. Chemistry **21**, 420 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 810 (1949).
[3] Wasserfreies Mg-Perchlorat.

Rohr gleichzeitig als Rückflußkühler wie als Trockenrohr zu wirken vermag. Nach 20 min wird das Reaktionskölbchen samt dem Rohr B aus dem Ölbad entfernt; das überschüssige Thionylchlorid wird verdampft und abgesaugt. Diesem Zwecke dient ein an das Rohr *B* angeschlossener Dreiwegehahn *C*, dessen Bohrung 2 mit einer Vakuumpumpe, dessen Bohrung 3 mit einem Capillarrohr in Verbindung stehen. Während des Vertreibens des Thionylchlorids ist der Kolben in leicht schwenkender Bewegung zu halten, um ein Spritzen des Inhalts zu vermeiden. Leichtes Anwärmen mittels der Handfläche beschleunigt den Verdampfungsvor-

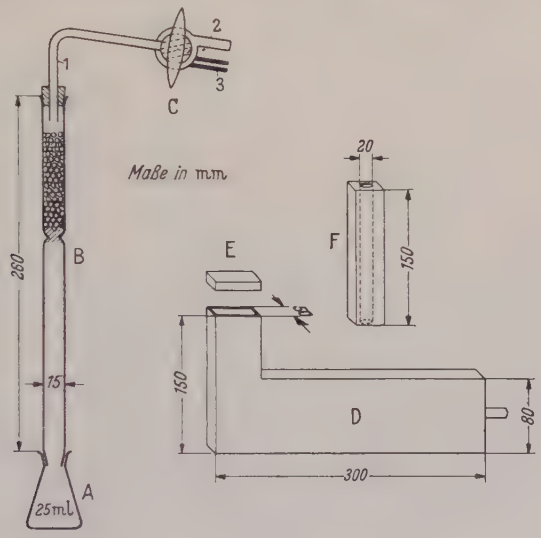


Abb. 1.

gang. Der nach Augenschein zur Trockne gelangte Rückstand wird von diesem Zeitpunkt an weitere 4 min dem Vakuum ausgesetzt, worauf durch die Capillare *C* 3 Luft eingelassen wird. Das Evakuieren und Wiederbelüften wird im 1-min-Abstand 3mal wiederholt. Zur nunmehr folgenden Umwandlung des Aconitylchlorids in Aconitamid bedient man sich zweckmäßig der in *D* dargestellten Ammoniakkammer, eines L-förmigen Kastens, dessen horizontaler Teil 6 Kölbchen gleichzeitig aufzunehmen vermag. Seine Abmessungen sind aus der Abbildung zu ersehen. Durch das rechts eintretende Rohr wird aus einer Bombe ein langsamer NH_3-Strom eingeleitet. Kölbchen samt Kühlerrohr werden bei zunächst geöffnetem Deckel *E* in die Kammer *D* eingeführt; der Kühler wird (unter einer Haube) vom Kölbchen entfernt (empfehlenswert ein Halteblock *F*) und *E* geschlossen. Nach 10 min wird der Kolben herausgenommen und mit 2 ml 76%iger Schwefelsäure beschickt, die durch sorgfältiges Kippen und Drehen mit dem gesamten Inhalt in Berührung gebracht wird. Das Kölbchen wird alsdann im Ölbad $6 \pm 0{,}5$ min auf 162—168° erhitzt, wobei die Lösung farblos wird bzw. zur strohgelben Farbe gelangt. Nach dem Herausnehmen und Verdünnen mit 5 ml Wasser wird sie unter Anwendung von etwa 25 ml Waschwasser quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben übergespült, mit 6n-Ammoniaklösung lackmusalkalisch gemacht, auf 100 ml verdünnt, gut durchgemischt, auf $24 \pm 0{,}5°$ C gebracht und der Messung mittels eines Fluorometers unterworfen. Die maximale Fluorescenz der Lösung liegt bei 430 bis 450 mμ. Als Vergleich für die Messungen dient eine abgestufte Reihe von Natrium-

salicylatlösungen (0—0,2%), deren Fluorescenzintensität fast linear verläuft und überdies von der Temperatur wenig abhängig ist. — *Bemerkung.* Sowohl die Umsetzung mit Thionylchlorid als auch die Rückflußerhitzung müssen unter Ausschluß *jeglicher* Feuchtigkeit vor sich gehen, da andernfalls die Fluorescenz beeinträchtigt wird. Einhaltung der oben genannten Bedingungen ist daher unerläßlich. — Weinsäure und verwandte reduzierende Säuren (Äpfelsäure) stören in Mengen bis zu 100 γ je Probe nur geringfügig, bei 500 γ wird eine Abnahme der Fluorescenz um etwa 5% beobachtet. Sulfat und hygroskopische Substanzen stören schon in ganz kleinen Mengen; auch dies kommt in einer Minderung der Fluorescenz zum Ausdruck. — Für die *Bestimmung der Citronensäure in Citronensaft* wird die folgende Sondervorschrift angegeben: Man wählt eine 40—75 mg Säure enthaltende Probenmenge, bringt deren Volumen durch Verdünnen mit Wasser bzw. durch Eindampfen auf 15 ml, fügt 1,5 ml n Salzsäure hinzu, erwärmt die Flüssigkeit auf 50° und spült quantitativ in einen 100-ml-Meßkolben. Der Kolben wird gekühlt, mit 95%igem Äthanol zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. Nun gibt man den Inhalt durch ein mit Uhrglas abgedecktes Faltenfilter, pipettiert 50 ml des Filtrats in ein Zentrifugenglas, das man des weiteren mit 2,5—3,0 ml Bleiacetatlösung (75 g + 0,5 ml Eisessig, zu 250 ml gelöst) beschickt und nach gutem Mischen beider Flüssigkeiten 15 min lang mit 1000 Umdrehungen zentrifugiert. Nach einer Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung wird vorsichtig und so vollständig wie möglich dekantiert, der Bodensatz unter Rühren durch kleine Anteile 80%igen Äthanols ausgewaschen, abermals zentrifugiert, das Überstehende dekantiert und der Niederschlag in 50 ml Wasser suspendiert. Die Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, quantitativ in einen 100 ml-Kolben übergeführt, mit Wasser zur Marke verdünnt und durch Faltenfilter filtriert. Man verdünnt im Verhältnis 1 : 4 und wendet 1 ml für die Fluorescenzanalyse an; zur Umrechnung auf die Originalprobe ist dann mit 1000 zu multiplizieren. In einer Anzahl von Beleganalysen schwanken die mittleren Fehler zwischen 0,9 und 3,5%.

R. Klockmann.

Die Reaktion von Stärke und Cellulose mit Anthron wurde von F. J. Viles und L. Silverman[1] zu einem quantitativen Bestimmungsverfahren ausgebaut. Beim raschen Durchmischen einer Auflösung von 25—100 mg Stärke und Cellulose (Baumwollinters) in 0,5 ml 60%iger Schwefelsäure, die noch mit 1,5—2,0 ml Wasser verdünnt werden kann, mit 4 ml einer 0,05—0,2%igen Lösung von Anthron in konz. Schwefelsäure ergibt sich eine Grünfärbung, die colorimetrisch im Bereich ihres Absorptionsmaximums bei 625 mμ gemessen werden kann. Die Farbintensität ist abhängig von Alter und Konzentration des Anthron-Reagenses, von Wasserzusatz und dem Stärke-Cellulose-Verhältnis. Ebenso ist schnelles, gründliches Durchmischen für gleichmäßige Reaktionswärme erforderlich; bei Cellulose steigert noch Eintauchen in siedendes Wasser die Farbintensität, bei Stärke dagegen ist durch Kühlung eine Abschwächung zu verhindern. Um gleichmäßige Farbtöne zu erzeugen, wird Luftkühlung von 10 min Dauer empfohlen. Nach 3 Std klingt die Färbung langsam ab. Steigende Konzentrationen des Anthron-Reagenses bis 0,2% sind beständiger, darüber hinaus aber wird Trübung verursacht. Alterung führt zu Dunkeltönen. Die Lösungen sollen mindestens 4 Std alt sein um Ab-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 950 (1949).

weichungen vom BEERschen Gesetz zu vermeiden. Die Genauigkeit beträgt bis etwa 2 mg.

Stärke allein. Eine heiß bereitete wäßrige Lösung von etwa 10—200 mg Stärke in 2 ml vermischt man nach dem Abkühlen und Filtrieren rasch mit 4 ml gealtertem Anthron-Reagens (0,1%ig in konzentrierter Schwefelsäure). Nach 15 min Luftkühlung kühlt man vollends mit kaltem Wasser. Man vergleicht colorimetrisch mit einem gleichbehandelten Blindmuster aus 2 ml Wasser und mit einem Stärke-Standard. Es besteht Proportionalität der Konzentrationen.

Cellulose allein. Man behandelt in der Kälte 15—30 min lang mit 60%iger Schwefelsäure. Zu der durch Asbest filtrierten klaren Lösung, die in 0,5 ml 10 bis 200 mg Cellulose enthält, gibt man 2,0 ml Wasser und setzt kalt 4,0 ml 0,1%iges Anthron-Reagens zu wie bei Stärke. Parallel laufen ein gleichbereitetes Blindmuster und ein Cellulose-Standard.

Mischungen von Stärke und Cellulose werden in Wasser gekocht und durch Asbest oder Frittentiegel filtriert. Das Filtrat wird auf Stärke geprüft, der Filterrückstand mit 60%iger Schwefelsäure behandelt und auf Cellulose geprüft.

H. ZELLNER.

Zur Bestimmung von freiem Cholesterin und Gesamtcholesterin durch direkte Chloroformextraktion geben G. R. KINGSLEY und R. R. SCHAFFERT[1] das folgende Verfahren an:

Reagenzien. 1. Mischung von 4 Teilen Essigsäureanhydrid mit 1 Teil H_2SO_4 bei 0—5° C. 2. 0,4 g Digitonin werden mit 400 ml Chloroform 30 min geschüttelt und 1 Woche bei 37° stehen gelassen. Vor Gebrauch ist stets umzuschütteln. 3. Standard-Cholesterinlösung in Chloroform. 100 mg Cholesterin werden in 100 ml Chloroform gelöst.

Ausführung: *Gesamtcholesterin.* Man gibt 0,2 ml Serum zu 10 ml Chloroform in ein mit Glasstopfen verschließbares Reagensglas (eventuell sind auch mit Chloroform extrahierte Korkstopfen verwendbar). In derselben Weise gibt man 0,2 ml Wasser zu 10 ml Chloroform und ebenso 2 ml einer entsprechend verdünnten Cholesterinlösung zu 8 ml Chloroform. Man schüttelt alle Proben 5 min mechanisch, gibt dann 1,5 g wasserfreies Magnesiumsulfat dazu und schüttelt wieder. Dann setzt man 0,5 g Fullererde zu, mischt 10 sec heftig und zentrifugiert sofort 10 min lang mit 3000 Touren. 5 ml des klaren überstehenden Chloroformextraktes gibt man in eine Photometercüvette, versetzt mit 2 ml Reagens 1, mischt durch Quirlen und mißt die entstehende Farbe in Intervallen von zwischen 4 und 7 min bei 25°, um das Maximum zu erreichen. Bei 20° mißt man mit 10—15 min Intervallen usw. Die Messungen erfolgen im Photometer gegen eine Blindprobe bei 625 mμ.

Für die *Cholesterinester* nimmt man 0,2 ml Serum und 0,2 ml destilliertes Wasser für den Leerwert, gibt je 10 ml Chloroform-Digitonin (Reagens 2) zu und schüttelt 5 min mechanisch. Dann gibt man 1,5 g wasserfreies Mg-Sulfat zu, schüttelt sofort weitere 5 min. Nach Zusatz von 0,2 ml Essigsäureanhydrid mischt man mit der Hand 10 sec lang heftig, nach weiterem Zusatz von 0,5 g Fullererde mischt man 10 sec heftig und zentrifugiert schließlich 10 min lang. Man verfährt weiter, wie bei Gesamtcholesterin beschrieben.

Ein Vergleich mit der Methode von R. SCHÖNHEIMER und W. M. SPERRY[2] ergab sehr gute Übereinstimmung sowohl für das freie Cholesterin als auch für die Cholesterinester. Bei Zusatzversuchen wird vom

[1] J. of biol. Chem. **180**, 315 (1949).
[2] J. of biol. Chem. **106**, 745 (1939).

freien Cholesterin 95—104,2%, im Mittel von 17 Versuchen zu 99,5% wiedergefunden. Von Cholesterinestern werden 95,5—102,2%, im Mittel von 6 Versuchen 97,9% wiedergefunden.

Methodisch ist zu bemerken, wenn das Cholesterin nach den alten Methoden mit Alkohol-Äther oder Alkohol-Aceton extrahiert wird, so müssen diese Lösungsmittel vollkommen entfernt werden, weil sie die Farbentwicklung hemmen. Wenn Serum mit Chloroform geschüttelt wird, wird sehr wenig Eiweiß koaguliert. Es entsteht eine feine Emulsion, welche für die Cholesterin-Extraktion günstig ist. Wird Schwefelsäure, Alkohol, oder wasserfreies Mg-sulfat dem Serum vor der Chloroform-Extraktion zugesetzt, so bleiben 11 bzw. 66 bzw. 86% Cholesterin unextrahiert. Wenn Serum im Wasserbad koaguliert wird, so bleiben bei der nachfolgenden Cholesterinextraktion 83% unextrahiert. Bei dem vorstehend beschriebenen Extraktionsverfahren wird das Wasser leicht entfernt, was wichtig ist, und gleichzeitig das Eiweiß koaguliert, nachdem das Cholesterin vom Chloroform bereits aufgenommen worden ist. Die Kurve der spektralen Durchlässigkeit zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei 625 mμ. Die entstehende Farbe ist aber nicht sehr stabil; bei 10° kann man zwischen 30 und 45 min, bei 0° erst nach 70 min ablesen. Extinktionen und Cholesteringehalt stehen in einem linearen Verhältnis.

K. Hinsberg.

Zum Barbitursäure- und Saccharinnachweis nach J. J. L. Zwikker[1] macht E. Flotow[2] Verbesserungsvorschläge. Die für Barbitale spezifische Kobaltfarbreaktion wird nach Zwikker so durchgeführt, daß das in wasserfreiem Methanol gelöste Barbitursäurederivat bis zur blaßrosa Färbung mit Methanollösung von Kobaltchlorid und mit 0,25 n Bariumhydroxydlösung versetzt wird. Es entsteht eine violettblaue Färbung. Die Reaktion ist aber nicht immer zuverlässig. Verfasser fand nun, daß Borax an Stelle von Baritwasser die Zuverlässigkeit der Reaktion steigert.

Man kocht 1—2 mg Barbitursäurederivat mit etwa 1 ml 0,2%iger $CoCl_2$-Methanollösung auf, fügt etwa 5 mg *getrockneten* Borax hinzu und kocht nochmals auf. Es entsteht eine veilchenblaue, schwach fluorescierende Färbung, die sehr beständig ist und mit einem Tropfen Pyridin in kräftiges Rotviolett umschlägt.

Die zweite von Zwikker vorgeschlagene Reaktion beruht auf der violettroten Färbung mit Kupfersulfatpyridinlösung. Der Niederschlag ist nach Flotow in Chloroform mit violetter Farbe löslich und diese Lösung eignet sich zur colorimetrischen Bestimmung der Barbitursäure.

Als Reagenzien dienen Fehlinglösung I im Verhältnis 1:10 und Chloroform, das mit einem Tropfen Pyridin je ml versetzt wird. Auf 1 ml der wäßrigen, etwa 1 bis 2 mg enthaltenden Barbitursäurelösung werden 1 bis 2 Tropfen der Kupfersulfatverdünnung zugegeben und mit der halben Menge Pyridin-Chloroformlösung ausgeschüttelt. Aus Salzen, wie *Medinal* und *Luminal* ist die Barbitursäure erst durch Säure und Behandeln mit Äther in Freiheit zu setzen. Zur colorimetrischen Bestimmung wird aus einer 0,25%igen Lösung der betr. Barbitursäure, z. B. Veronal, eine Verdünnungsreihe mit 0,1, 0,2 bis 0,5 ml hergestellt und fortlaufend

[1] Pharm. Weekblad **68**, 975 (1931); vgl. diese Z. **97**, 128 (1934); **100**, 357 (1935).
[2] Pharm. Zentralhalle **88**, 198 (1949).

1 bis 5 Tropfen der Kupfersulfatlösung, sowie 0,1 bis 0,5 ml der Pyridin-Chloroformlösung zugesetzt. Die Chloroformschicht wird in allen Röhrchen durch Zugabe von reinem Chloroform auf 0,5 ml gebracht.

Das Kupfer-Pyridin-Reagens eignet sich auch zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Saccharin. Es entsteht eine blaue krystalline Fällung, die sich in Chloroform mit blauer Farbe löst. Zum colorimetrischen Vergleich benutzt man Saccharinlösungen von bekanntem Gehalt und verfährt im Übrigen wie bei der Barbitursäurebestimmung. Der Saccharinnachweis kann durch Benzoesäure, Natriumbenzoat und Salicylsäure gestört werden; durch schwache Alkalien, wie $NaHCO_3$ oder Borax schlägt das Salicylblau in Grün um. E. Baertich.

Kleine Mengen Hydrochinon in Styrol (dem sie als Stabilisator zugesetzt werden) können nach S. M. A. Whettem[1] auf Grund der Blaufärbung mit Phosphorwolframsäure empfindlicher als mit Phosphormolybdänsäure bestimmt werden. Das Reagens wird durch anderthalbstündiges Kochen am Rückflußkühler von 10 g Natriumwolframat, 8 ml Phosphorsäure und 90 ml Wasser bereitet und kalt auf 100 ml gebracht. 1 ml der Styrol-Probe wird nacheinander mit 20, 10 und 10 ml Wasser ausgeschüttelt, und die Auszüge werden auf 50 ml ergänzt. Dann setzt man 2 ml Reagens und hinterher 4 ml einer 10%igen Sodalösung unter gutem Durchmischen zu und läßt 15 min stehen. Als Vergleich dienen 1—10 ml Hydrochinon-Standardlösung (1 ml = 0,01 mg Hydrochinon), die in gleicher Weise behandelt werden. Ein fertiger Satz von Farbgläsern im Bereich von 0,01—0,09 mg spart etwas Zeit. Die Empfindlichkeit beträgt bis zu 1:1 Million, wenn 10 (statt 1) ml Styrol extrahiert werden. Phenol, Kresol, Resorcin stören nicht, dagegen bedeutend Tannin und Brenzcatechin. Methacrylsäureester können ebenso erfolgreich geprüft werden. H. Zellner.

Zur volumetrischen Bestimmung von Anthracen (A) empfehlen J. Ubaldini, V. Crespi und F. Guerrieri[2] eine Modifikation des Verfahrens von H. P. Kaufmann und Mitarbeitern[3], das auf der Umsetzung von A mit Maleinsäureanhydrid (MA) und Bestimmung des Überschusses an MA beruht. Kaufmann und Mitarbeiter vollführen die Umsetzung in siedendem Toluol, wozu etwa 4 Std notwendig sind; durch Anwendung von siedendem Xylol als Lösungsmittel läßt sich die Reaktionszeit nach I. J. Posstowski und W. J. Chmelewski[4] auf weniger als 1 Std herabsetzen. Das Lösungsmittel wird nach diesen Autoren durch Wasserdampfdestillation entfernt und der unverbrauchte Rest an MA in der wäßrigen Lösung durch Titration mit Lauge bestimmt. Bei dieser Arbeitsweise tritt aber nach den Versuchen von Ubaldini und Mitarbei-

[1] Analyst (Lond.) **74**, 185 (1949).

[2] Ann. Chim. applicata **39**, 77 (1949).

[3] Kaufmann, H. P., u. Mitarb.: Fette und Seifen **43**, 93 (1936). — Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 903, 2559 (1937); vgl. diese Z. **116**, 371 (1939).

[4] Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) **10**, 759 (1937); durch Chem. Zbl. **108**, II, 2042 (1937).

tern bereits teilweise Hydrolyse des Reaktionsproduktes von A und MA ein, was eine unregelmäßige Erniedrigung der Anthracenwerte bedingt. Zur Beseitigung dieses Fehlers und zur weiteren Abkürzung der Bestimmungsdauer arbeiten die Verfasser wie folgt:

Das Untersuchungsmaterial in einer 1 g A entsprechenden Menge, 1 g MA und 5 ml Chlorbenzol hält man 20—25 min lang in einem 200 ml-Kölbchen mit langem Hals, das mit einem 50—60 cm langen Kühlrohr versehen ist, in leichtem Sieden. Danach gibt man 100 ml heißes, abgekochtes Wasser dazu, schüttelt 1 min kräftig, kühlt unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur und titriert mit 0,2 n Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenolphthalein. Unter Berücksichtigung des Blindwertes, erhalten aus einem Ansatz von MA in Chlorbenzol, errechnet man den Gehalt der Probe an A aus dem Verbrauch an Alkali. 1 ml 0,2 n NaOH-Lösung entspricht 0,01782 g A. Bei Anwendung von 1 g MA, welche Menge im Leerversuch etwa 98 ml 0,2 n NaOH-Lösung verbraucht, bleibt bei der Bestimmung auch hochprozentiger Antracenpräparate ein 45—50 ml 0,2 n Natronlauge entsprechender Überschuß.

Mitgeteilte Analysenergebnisse liefern trotz wesentlicher Vereinfachung der Ausführung und Abkürzung der Analysendauer gute Werte, sowohl für reine Präparate als auch für technische Produkte niederen Anthracengehalts und weisen geringere Fehler auf, als die parallel nach E. Luck[1] bzw. nach J. Sieliesch und P. Köppen-Kastrop[2] ausgeführten Bestimmungen, die auf der Chromsäureoxydation beruhen. K. Gaede.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker. K. Hinsberg.

Für die Untersuchung von Nitritpökelsalz hat P. Bruger[3] das bei nitrithaltigen (kochsalzfreien) Lösungen übliche Verfahren des Zufließenlassens dieser Lösungen aus einer Bürette in eine bestimmte Menge 0,1 n $KMnO_4$-Lösung dadurch anwendbar gemacht, daß er die $KMnO_4$-Lösung mit Phosphorsäure und nicht mit Schwefelsäure ansäuert. Dadurch wird die Bildung von Chlor in der stark kochsalzhaltigen Lösung vermieden. Er empfiehlt folgende Arbeitsweise: Eine Lösung von 50 g Nitritpökelsalz in 250 ml Wasser wird aus einer Bürette bis zur Entfärbung zu 10 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zufließen lassen, die nach Zufügen von einigen ml Phosphorsäure und etwas Wasser auf 50 erwärmt worden war. 10 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entsprechen 0,0345 g $NaNO_2$. L. Acker.

Die Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes von Lebensmitteln durch Milben ist von A. J. Amos[4] behauptet worden, wobei in einem Falle der Feuchtigkeitsgehalt eines Mehles von 15,14% auf 28,10% in 18 Monaten

[1] Diese Z. **12**, 347 (1873). — Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1347 (1873).
[2] Z. angew. Chem. **39**, 1249 (1926); vgl. diese Z. **73**, 84 (1928).
[3] Dtsch. Lebensm. Rundschau **46**, 38 (1950).
[4] Analyst **73**, 678 (1948).

gestiegen sein soll. M. E. SOLOMON[1] weist hingegen darauf hin, daß Milben in festverschlossenen Gefäßen durch CO_2 geschädigt werden, so daß ein Abbau des Mehles in diesem Umfange längst zu tödlicher CO_2-Konzentration geführt haben müßte. Es bleibt keine andere Erklärung als die, daß das von AMOS benutzte Gefäß nicht dicht verschlossen war, so daß wohl ein Austausch von CO_2 gegen Luft möglich war, das Wasser aber vom Mehl festgehalten wurde. L. ACKER.

Eine Möglichkeit zur einfachen quantitativen Bestimmung aliphatischer Amine im Sprit sieht E. KRÖLLER[2] in der Kupplung dieser Amine mit diazotiertem p-Nitranilin zu einem roten Farbstoff. Er benötigt dabei folgende Lösungen: Reagenslösung: 1 g p-Nitranilin wird in etwa 20 ml Wasser und 2 ml rauchender Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Unter Rühren werden 160 ml Wasser und 20 ml einer 2,5%igen $NaNO_2$-Lösung zugegeben. Nach kräftigem Schütteln wird filtriert. Vergleichslösung: Je 1 ml Methylamin-, Dimethylamin- und Trimethylaminlösung (33%ig, MERCK) werden gemischt und mit 327 ml reinstem, über Phosphorsäure destilliertem 96%igem Alkohol versetzt. Arbeitsweise: 2 ml des zu untersuchenden Sprits pipettiert man in ein Reagensglas. Weitere Reagensgläser werden mit 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,1 und 0,05 ml Vergleichslösung beschickt und mit Alkohol (Reinheitsgrad wie oben) zu 2 ml ergänzt. Jedes Reagensglas erhält dann 0,5 ml der Reagenslösung und einen Tropfen Baritwasser. Der im ersten Reagensglas auftretende orangerote bis rote Farbton wird an der Farbskala der Vergleichslösungen gemessen, die einem Gehalt von 0,3; 0,15; 0,07; 0,03 und 0,015% entsprechen. L. ACKER.

Bei der Bestimmung von Fett in Milch wendet PH. SCHAIN[3] ein neues Prinzip an, das darauf beruht, daß die Milchfettemulsion durch Bildung eines Protein-Waschmittelkomplexes gebrochen wird, wodurch das Fett freigelegt wird. Im einzelnen verfährt er folgendermaßen:

17,6 ml Milch werden mit 7 ml einer Dioktylnatriumphosphatlösung in einer BABCOCK-Flasche geschüttelt. Dann werden 13 ml einer Lösung A (Zusammensetzung siehe unten) ohne weiteres Schütteln zugegeben. Nach 5minütigem Erwärmen im Wasserbad von 180° F (82° C) wird so viel Wasser von 180° zugefügt, daß die Flüssigkeit an die Spitze des graduierten Teiles reicht. Die Flasche bleibt bei Raumtemperatur 10 min stehen, worauf der Prozentgehalt an Fett wie üblich abgelesen wird.

Lösung A: 500 mg Ölrot O werden mit 100 ml Isopropylalkohol geschüttelt. 2,5 ml der klaren Lösung werden zu einer Mischung von 100 g einer standardisierten Polyoxyäthylen-Sorbit-Monolaurat-Lösung und 65 ml 95%igem Alkohol gegeben. L. ACKER.

Auf Ätherperoxyd als mögliche Fehlerquelle bei der Milchfettbestimmung nach ROESE-GOTTLIEB wiesen M. M. MUERS und M. A. HOUSE[4] hin. Beim Vergleich der Ergebnisse aus Milchfettbestimmungen zweier

[1] Analyst **74**, 411 (1949).
[2] Dtsch. Lebensm. Rundschau **46**, 38 (1950).
[3] Science (Lancaster Pa.) **110**, 121 (1949).
[4] Analyst **74**, 85 (1949).

Laboratorien in jeweils gleichen Proben zeigten sich Differenzen bis zu 0,2%, die weit außerhalb der üblichen Schwankungsbreite von 0,05% lagen. Die Verfasser konnten nachweisen, daß diese Unterschiede auf die Verwendung von stark peroxydhaltigem Äther im einen Laboratorium zurückzuführen waren. Durch genaue Untersuchungen über den Verbleib des Peroxydes bei dieser Fettbestimmung konnten sie zeigen, daß nur etwa 5% des gesamten Ätherperoxyds im Butterfett verbleiben, so daß durch dessen aktiven Sauerstoff nur eine wesentlich unter der beobachteten Differenz liegende Erhöhung des Ergebnisses bewirkt werden könnte. Sie nehmen deshalb an, daß das von A. Rieche[1] beschriebene polymere Äthylidenperoxyd im peroxydischen Äther (neben anderen Peroxyden) vorkomme, im Butterfett nicht zerstört werde und die Gewichtserhöhung verursache, ohne allerdings diese Ansicht beweisen zu können. — Durch Einlegen von Zinkfolien, die durch einminütiges Eintauchen in saure Kupfersulfatlösung einen dünnen Kupferüberzug erhalten haben, läßt sich der Äther völlig peroxydfrei aufbewahren, wenn der Äther etwas Feuchtigkeit enthält. Aluminiumfolien, die oberflächlich amalgamiert sind, wirken schon in trockenem Äther.

L. Acker.

Zur Bestimmung von Lactose in Milchprodukten ziehen B. D. Hites, C. W. Ackerson und G. H. Volkmer[2] die Kaliumferricyanidmethode von Hagedorn-Jensen heran und geben folgende Vorschrift:

Von Frischmilchen werden 10 g, von trockenen Milcherzeugnissen 1,5 g auf 20 ml verdünnt und davon 5 ml zu 43 ml einer Acetatpufferlösung (3 ml Eisessig, 4,1 g wasserfreies Natriumacetat, 4,5 ml konzentrierte Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt) gegeben. Nach Versetzen mit 2 ml einer 12%igen Natriumwolframatlösung wird filtriert, wobei die ersten 10—12 Tropfen verworfen werden. 5 ml des Filtrats werden in einem weiten Reagensglas mit 10 ml 0,1 n alkalischer Kaliumferricyanidlösung (44 g wasserfreies Natriumcarbonat im Liter) im siedenden Wasserbad 20 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt und 2 mal mit 12,5 ml einer Eisessig-Salzlösung (70 g KCl, 400 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 200 ml Eisessig mit Wasser auf 1 l auffüllen) nachgespült. Nach Zugabe von 1 ml Kaliumjodid-Stärkelösung (50 g KJ, 2 g lösliche Stärke in 100 ml Lösung) wird mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Zugleich wird eine Blindbestimmung ohne Milch durchgeführt. Die Berechnung erfolgt an Hand einer mit Lactose ermittelten Eichkurve. Die Methode soll in ungesüßten Milchen einwandfreie Ergebnisse liefern. In Gegenwart von Saccharose erhöht sich der Reduktionswert. Um auch in solchen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen zu kommen, ist es nötig, den Einfluß verschiedener Mengen Saccharose auf den Reduktionswert aus Eichkurven zu kennen.

L. Acker.

Für die Untersuchung von Frauenmilch wird von W. Stoldt[3] als zur laufenden Überprüfung besonders geeignet die Ermittlung des Aschegehaltes und die der Lichtbrechung des Quecksilberserums nach der von E. Bohm modifizierten Ambühl-Methode empfohlen. Als Durchschnitts-

[1] Z. angew. Chem. **44**, 896 (1931); Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2328 (1931).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 993 (1949).
[3] Z. Lebensmittelunters. **89**, 417 (1949).

werte aus einer größeren Zahl von Bestimmungen werden 0,20% (Höchstwert 0,26, niedrigster Wert 0,13%) für die Asche und 48,6 (Höchstwert 51,7, niedrigster Wert 43,5) für die Refraktion angegeben. Wasserzusatz erniedrigt die Refraktion um 1 Skalenteil pro 3,3% Wasser. Zusatz von Kuhmilch erhöht den Aschegehalt, während die Refraktion erniedrigt wird. L. Acker.

Einen mikrochemischen Nachweis von Zimtaldehyd in Zimtfälschungen mit Bucheckernschalen beschreibt A. Th. Czaja[1]. Bei der Reaktion mit Phloroglucin-Salzsäure färbt sich der Bucheckernschalen„zimt" deutlich rehbraun. Diese Färbung entsteht bei der Umsetzung des Reagenses mit Zimtaldehyd, wobei die durch die Holzreaktion entstehende kirschrote Färbung überdeckt wird. Im echten Zimt färben sich die verholzten Elemente leuchtend kirschrot und nur die Ölzellen sowie das angrenzende Parenchym nehmen rehbraune Farbe an. Die einzelnen Elemente der Bucheckernschale sind abgebildet. L. Acker.

Bei der Mikrobestimmung von Riboflavin durch synthetische Ionenaustauscher nach M. Fujiwara und H. Shimizu[2] sollen die Einwaagen so bemessen werden, daß sie 2—5 γ Riboflavin enthalten. Die geklärten wäßrigen Extrakte laufen durch zwei übereinanderstehende Säulen. Die obere Säule enthält mit Pyridin behandelten Zeolith, der Thiamin und andere Stoffe von höherer Adsorptionsneigung als Riboflavin zurückhält, während dieses in der unteren Säule an einem Kationenaustauscher adsorbiert wird. Beide Kolonnen werden zuerst mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Austauschersäule wird dann mit heißem Wasser behandelt, um störende, schwächer adsorbierbare Stoffe zu entfernen. Riboflavin wird mit Pyridin-Essigsäurelösung (p_H 7,0) ausgewaschen. Geringe im Eluat noch vorhandene störende Stoffe werden mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung zerstört. Die Fluorescenz der erhaltenen Lösung wird mit der einer Standardlösung verglichen. L. Acker.

Die fluorometrische Bestimmung von Riboflavin in Nahrungsstoffen und anderem biologischem Material gelingt nach E. Kodicek und Y. L. Wang[3] ohne Adsorption oder Konzentrierung auf folgende Weise:

Man wiegt eine entsprechende Menge des Nahrungsmittels, die ungefähr 15 γ Riboflavin enthält, ab und kocht sie mit 50 ml 0,1 n Salzsäure 30 min im Wasserbad. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ml 25%ige Metaphosphorsäure zu, zentrifugiert nach 10 min und extrahiert den Rückstand noch 2mal mit 1%iger Essigsäure. Die vereinigten Extrakte werden auf 100 ml aufgefüllt, ein aliquoter Teil wird mit der gleichen Menge Chloroform geschüttelt, und nach dem Abtrennen des Chloroforms werden 25 ml der klaren wäßrigen Lösung durch tropfenweisen Zusatz von 4%iger $KMnO_4$-Lösung unter ständigem Rühren oxydiert. Man wartet stets mit dem neuen Zusatz, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Schließlich entfärbt man einen Überschuß von $KMnO_4$ mit 1—3 Tropfen 3%igem H_2O_2 und bringt nach 5 min mit 2%iger NaOH-Lösung auf p_H 5,5—6. Man füllt dann auf 75 ml mit Wasser auf. Nahrungsmittel, die reich an Stärke sind, werden durch

[1] Dtsch. Lebensm. Rundschau **45**, 396 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1009 (1949).
[3] Biochemic. J. **44**, 340 (1949).

Bebrütung mit Taka-Diastase hydrolysiert. Einige Zerealien und Vegetabilien müssen zuvor mit einer Mischung von Aceton und n Schwefelsäure extrahiert werden. In den vorbereiteten Extrakten wird die Fluorescenz unmittelbar nach Zusatz einer gemessenen Menge Riboflavin und nach Reduktion durch $Na_2S_2O_4$ gemessen. Der Galvanometer-Ausschlag ist bis zu einem Gehalt von 4 γ Riboflavin in 17 ml linear. Wird $Na_2S_2O_4$ als Reduktionsmittel verwendet, so muß man blaues Licht zur Erzeugung der Fluorescenz verwenden. Mit U.V.-Licht wird die Fluorescenz in Gegenwart von $Na_2S_2O_4$ rasch zerstört. Durch das Waschen mit Chloroform werden unspezifisch fluorescierende Stoffe entfernt. Die Methode ist geeignet für Fleisch, Milch, Eier, Mehl, Nüsse, Kartoffeln und Gemüse.

K. Hinsberg.

Die Stabilität von Vitamin A-Acetat, die wegen dessen Verwendung als Standardsubstanz bei spektrophotometrischen Vitamin A-Untersuchungen von Interesse ist, haben M. E. Chilcote, N. B. Guerrant und H. A. Ellenberger[1] eingehend untersucht. Das Acetat ist in krystallisierter Form und auch in Öllösung, in Ampullen unter Vakuum eingeschmolzen, bei Raumtemperatur über längere Zeiträume beständig (verfolgt über mehr als 300 Tage). Beim Aufbewahren unter Stickstoff ist nur bei völligem Ausschluß von Sauerstoff die Stabilität gewährleistet. Gelöst ist das krystallisierte Acetat nur beständig in Benzol und Cyclohexan (verfolgt während 144 Std), während es in Äthanol bald an Wirksamkeit (gemessen an dem Extinktionswert bei 325 mμ) verliert. Dagegen kann die Lösung während 24 Std in den untersuchten Lösungsmitteln (Cyclohexan, Isopropanol, Äthanol) als stabil angesehen werden, während eine Vitamin A-Acetat-Öllösung beim Verdünnen mit Äthanol schon nach 24 Std an Wirksamkeit einbüßt. L. Acker.

Die Extraktion von Carotin aus grünen Blättern nimmt V. H. Booth[2] mit Leichtbenzin (80—100°) vor, indem er das getrocknete und gepulverte Material damit 1 Std auf dem Wasserbad bei etwa 90° behandelt. Dabei gehen 97% des Carotins in Lösung. Nach dem Abkühlen wird zur Trennung von anderen Pigmenten an Aluminiumsulfat-Natriumsulfat chromatographiert. Für frische Blätter und Gras eignet sich besonders die Kaltextraktion mit Petroläther (40—60°) — Aceton (1 : 1). Sie liefert vorzügliche Ergebnisse, wenn das Material mit Quarzsand verrieben und die Extraktion 6—7mal wiederholt wird. Bei Extraktion mit höher siedendem Benzin bei 130° kann wohl auch frisches Gras verwendet werden, gleichzeitig setzt aber die Oxydation des Carotins ein.

L. Acker.

Bei der Bestimmung einiger essentieller Aminosäuren in mehreren ungekochten und gekochten mexikanischen Lebensmitteln sind G. H. Massieu, J. Guzmán, R. O. Cravioto und J. Calvo[3] von jeweils 100 mg Mais, Maiskuchen, rohen und gekochten Bohnen und 1,0 g rohem und gekochtem Reis ausgegangen, die sie mit 10 ml 10%iger Salzsäure durch 10stündiges Behandeln im Autoklaven bei 7 atü hydrolysiert haben.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 960 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 957 (1949).
[3] J. Nutrit. **38**, 293 (1949).

Die Proben für die Bestimmung von Tryptophan wurden 10 Std mit 5 ml 5 n Natronlauge bei halber Probenmenge aufgeschlossen. Nach Entfernung der Huminstoffe wurde auf p_H 6,8 gebracht. Die Bestimmung der Aminosäuren erfolgte nach der biologischen Methode von STOKES[1] mit Streptococcus faecalis und Lactobacillus delbrückii LD5. Bohnen verlieren beim Kochen 9% an Leucin und 8% an Lysin. Reis erleidet eine Einbuße an Tryptophan. Bei der Verarbeitung zu Maiskuchen (tortilla) werden im Mais 30% Tryptothan, 26% Threonin, 25% Histidin und 16% Arginin zerstört. L. ACKER.

Eine quantitative photometrische Bestimmung von Diphenyl in Orangenschalen haben A. P. STEIN und F. ROSSELET[2] entwickelt, um die aus der mit Diphenyl präparierten Papierumhüllung in die Schale der Citrusfrüchte übergehende Menge an Diphenyl ermitteln zu können. Die Methode wertet die Absorption des Diphenyls bei 250 mμ aus.

300 g der zerkleinerten Schale werden mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene Destillat wird mit 3mal 50 ml Cyclohexan ausgeschüttelt. Die Extrakte enthalten durchschnittlich noch 3—4% an Orangenöl, das die Absorption stört. Eine Zerstörung des Öles durch konzentrierte H_2SO_4 würde zu erheblichen Verlusten an Diphenyl führen. Es wird daher so vorgegangen, daß die Konzentration an Orangenöl durch Messung bei 375 mμ (wo Diphenyl nicht absorbiert) bestimmt wird. An Hand einer von den Verfassern angegebenen Kurve lassen sich die so gefundenen Mengen an Orangenöl in Einheiten Diphenyl (bezogen auf den Absorptionswert bei 250 mμ) umrechnen, so daß aus der bei 250 mμ gemessenen Gesamtabsorption der Diphenylgehalt errechnet werden kann. Die Messungen wurden mit dem BECKMAN-Quarzspektrophotometer durchgeführt. Die Methode macht bei jeder Orangensorte die vorherige Bestimmung der Absorptionskurve des Schalenöles notwendig. L. ACKER.

---

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

A. TROFIMOW. H. ZELLNER. H. HAAS. R. LANG.

Für die halbmikrochemische Analyse von Hochofenschlacke gibt E. JA. ŠMULEVIČ[3] folgende Arbeitsvorschrift:

0,2 g fein zerkleinerte Schlacke werden unter Erwärmen in einem Gemisch von 4 ml HCl (1,10) und 1 ml HNO_3 (1,20) gelöst. Die Lösung wird bis zu einer syrupähnlichen Konsistenz eingedampft, mit 10 ml heißem Wasser und 2 ml 1%iger Gelatinelösung versetzt, bis 90° erwärmt und durch ein aschefreies Filter filtriert. Der Kieselsäurerückstand wird geglüht und gewogen. Das Filtrat wird nach Zugabe von 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung zum Sieden erhitzt, mit einem Tropfen 0,1%iger Methylorangelösung und Ammoniumhydroxyd versetzt und nach 1 min filtriert. Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser gewaschen, geglüht und

[1] J. of biol. Chemistry **160**, 35 (1945).

[2] Analyst **74**, 89 (1949).

[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 742 (1949) (Russisch).

als $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ gewogen. Zur Bestimmung von CaO und MgO wird eine Einwaage von 0,2 g Schlacke in dem oben angeführten Säuregemisch gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, 20 ml heißem Wasser, Ammoniumhydroxyd und 1 g Ammoniumpersulfat versetzt, bis zur Ausfällung von $Mn(OH)_2$ erhitzt und filtriert. Im Filtrat fällt man Ca mit 10 ml 5%iger Oxalsäure, im Filtrat des Calciumniederschlages Mg mit Natriumphosphat. Zur Bestimmung von Eisen wird eine Einwaage der Schlacke in 30 ml H_2SO_4 (1 : 3) gelöst. Mangan wird nach der Persulfatmethode ermittelt. Analysendauer 2,5 Std.

A. Trofimow.

Die qualitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffreste in organischen Siliciumverbindungen und Polymeren (Siliconen) führen Ch. A. Burkhard und F. J. Norton[1] nach Abspaltung der Alkyl- und Arylgruppen von Silicium mittels fraktionierter Destillation bei Tiefkühlung auf —195° und Anwendung des Massenspektrometers durch. Bis zu 0,5 g Einwaage werden mit 15 ml konzentrierter Schwefelsäure heiß behandelt, die gasförmigen Produkte in einer Gasbürette alkalisch zur Entfernung von CO_2 und SO_2 gewaschen. Die mit Luft verdünnten Gase werden dann in einen evakuierten Kolben übergeführt und mit flüssigem Stickstoff tiefgekühlt. Im Massenspektrometer lassen sich sodann Wasserstoff und Methan neben Luft als unkondensierte Gase bestimmen. Nachdem sie bei einem Druck von mindestens 1 Mikron (0,001 mm) ausgepumpt sind, geht man auf Raumtemperatur zurück und bestimmt im Massenspektrometer die höher siedenden Kohlenwasserstoffe neben Wasser. Auf diese Art gelingt es, in 15—30 min folgende Radikale in Siliconen festzustellen: Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Butyl, Amyl, Cyclohexyl, Phenyl. H. Zellner.

Zur Bestimmung der Cellulose in Baumwolle und Seilereifasern empfehlen L. E. Hessler und G. V. Merola[2] eine 10—25%ige Lösung von Monoäthanolamin in Glykol. Vor dem reinen Monoäthanolamin hat sie den Vorteil des billigeren Preises. Zweistündiges Kochen am Rückflußkühler genügt zur Entfernung der Begleitstoffe. Bei den Blatt- und Bastfasern wird allerdings nur ein Teil der Pentosane entfernt. Die erhaltenen Cellulose-Werte sind bei diesen Fasern niedriger als bei der Chlorit-Methode[3], bei der praktisch keine Pentosane entfernt werden, aber höher als bei der Kürschner-Methode[4], die offenbar bereits zu einem Angriff auf die Cellulose selbst führt. Für exakte Bestimmungen muß deshalb in den gefundenen Cellulose-Rückständen noch eine Pentosan-Bestimmung ausgeführt werden. Bei sehr ligninreichen Fasern empfiehlt sich ferner eine ½stündige Bleiche mit 3,5% $NaClO_2$ in 3%iger Essigsäurelösung bei 60°—70° C zur Entfernung der Lignin-Reste.

Trotzdem hat die Methode außer den preislichen auch zeitliche Vorteile vor den bisher vorgeschlagenen. H. Haas.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 304 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 695 (1949).

[3] Sarkar, P. B., u. H. Chatterjee: Science and Cultur **10**, Nr. 8, 340 (1945).

[4] Kürschner, K., u. A. Hoffer: Chem. Ztg. **55**, 161, 182 (1931); vgl. diese Z. **92**, 145 (1933).

Die Bestimmung der Cellulose durch Säure-Bichromat-Oxydation ist mit einigen Fehlern behaftet, wie L. Segal, R. C. Tripp, V. W. Tripp und Carl M. Conrad[1] zeigen. Nach dem auf Grund der Vorschrift von H. F. Launer[2] ausgearbeiteten Verfahren von J. H. Kettering und C. M. Conrad[3] konnten nur 97,6% Cellulose in sehr sorgfältig gereinigter Baumwolle gefunden werden. Während bei Oxalsäure mit dieser Methode sich der theoretische Wert ergab, zeigten auch andere sehr reine Kohlenhydrate ähnliche Fehlbeträge. Diese sind in der Hauptsache darauf zurückzuführen, daß die Oxydation nicht nur zu Wasser und Kohlendioxyd führt, sondern daß auch geringe Mengen Kohlenmonoxyd entstehen. Dies konnte durch quantitative Bestimmung beider Gase nachgewiesen werden. Durchschnittlich 1,65% Cellulose entsprechen dem gebildeten Kohlenmonoxyd, das bei der gewöhnlichen Ausführungsart der Analyse verloren geht.

Dieser Fehler kann eliminiert werden, wenn statt des Äquivalentgewichts von 6,750 mg Cellulose für 1 ml n Bichromatlösung, wie es für Oxydation zu Kohlendioxyd gilt, das aus den experimentellen Bestimmungen errechnete Äquivalent-Gewicht von 6,861 mg eingesetzt wird. Es ergeben sich dann 99,25% des theoretischen Wertes.

Die noch fehlenden 0,75% bestehen aus Asche und Feuchtigkeit. Von dieser blieben 0,5—0,6% in dem Analysenmuster zurück, wenn dieses 16 Std bei 103° getrocknet wurde. Dieser Feuchtigkeitsrest konnte nur bei Erhitzung unter vermindertem Druck bei gleichzeitigem Überleiten von vorgetrockneter Luft entfernt werden. H. Haas.

Analytische Verfahren zur Kontrolle von Verzuckerungsprozessen beschreiben I. W. Dunning und D. E. Dallas[4]. Für die Bestimmung der möglichen Ausbeute empfehlen sie die quantitative Verzuckerung der pflanzlichen Rohstoffe durch Behandeln mit 72%iger Schwefelsäure während 5 min bei 55° C und anschließende Kochung nach Verdünnen der Schwefelsäure auf 4% während 25 min bei 2,1 kg/cm². Diese Bedingungen ergeben in kürzester Zeit die höchsten Ausbeuten an Verzuckerungsprodukten. Bei reiner Cellulose werden damit aber nur 95,2% der theoretischen Ausbeute erreicht, was bei der Berechnung berücksichtigt werden muß. Furfurol, Pentosan und Glucose werden nach bekannten Verfahren erfaßt[5], die beiden letzteren durch Bestimmung der reduzierenden Zucker vor und nach einer Vergärung. Schließlich werden die Formeln angegeben, nach denen aus dem Gehalt an diesen Stoffen in den Ausgangsmaterialien und den Hydrolysaten die Ausbeuten bzw. die Umwandlung der Pentosane in Furfurol und Pentosen und der Cellulose in Glucose errechnet werden können. H. Haas.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 712 (1949).

[2] J. Research Natl. Bur. Standards **20**, 87—95 (1938).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 432 (1942).

[4] Analytic. Chemistry **21**, 727 (1949).

[5] Hughes, E. E., u. S. F. Acree: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 123 (1934); vgl. diese Z. **102**, 52 (1935). — Saemann, J. F., E. E. Harris, u. A. A. Kline: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 95 (1945).

Über die Anwendung konduktometrischer und potentiometrischer Verfahren zur Analyse von Fett- und Harzsäuren, Seifen und deren Gemischen berichten S. H. Maron, I. N. Ulevitch und M. E. Elder[1]. Die potentiometrische Methode ist nicht immer durchführbar, sehr allgemein dagegen läßt sich die Leitfähigkeitstitration mit der üblichen graphischen Endpunktsbestimmung anwenden. Man titriert in einem Lösungsgemisch, das 200 ml Wasser und 200 ml Isopropylalkohol enthält. Dieses Gemisch verbraucht weder bei der potentiometrischen noch bei der konduktometrischen Analyse Salzsäure. Hingegen zeigt es einen Blindverbrauch von 0,023—0,031 Milliäquivalenten Ätzkali, der sich aber nur bemerkbar macht, wenn eine schwache Säure mit Natronlauge titriert wird.

Direkte Titration von Fett- und Harzsäuren mit Lauge. Gewogene, im Vakuum getrocknete Proben werden im Lösungsmittel mit 0,1 n Natronlauge, Seifenlösung wird mit 0,05 n Natronlauge konduktometrisch oder potentiometrisch titriert. Die Leitfähigkeitskurve zeigt 2 Knickpunkte, der erste entspricht dem Endpunkt, der zweite ist nicht deutbar.

Direkte Titration von Fett- und Harzseifen mit Säure. Die konduktometrische Titration liefert scharf geknickte Kurven. Die potentiometrische Titration ist nur bei Fettsäureseifen, nicht aber bei Harzseifen anwendbar.

Indirekte konduktometrische Bestimmung von Säure und Seife. Man gibt einen Überschuß an Alkali zu, um die freie Säure zu neutralisieren, und titriert dann in einem Gang mit Salzsäure. Man erhält 2 Kurvenknickpunkte. Bis zum ersten Knickpunkt titriert man den Alkaliüberschuß, der, vom gesamten Alkali abgezogen, den Säuregehalt der Probe gibt. Das Volumen zwischen beiden Knickpunkten entspricht der gesamten Fettsäure (Seife + freie Säure). Bessere Ergebnisse liefert das umgekehrte Verfahren, also Zufügen von Säureüberschuß und Titration mit Alkali, wobei sich wiederum zwei Knickpunkte ergeben. Bis zum ersten neutralisiert man den Säureüberschuß, der, von der gesamten zugefügten Säure abgezogen, den Seifengehalt gibt. Das Volumen zwischen beiden Knickpunkten entspricht wiederum der gesamten Fettsäure (Seife + freie Säure).

In analoger Weise sind Seife und freies Alkali zu bestimmen.

Direkte Titrationen sind genauer, indirekte für Routineanalysen von Fett- und Harzsäurematerialien noch genügend genau. R. Lang.

Eine spezifische Farbreaktion für Dehydroabietinsäure und ihre Anwendung bei der Analyse technischer Harze beschreibt W. Sandermann[2].

0,05—0,1 g der feingepulverten Harzprobe werden mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach etwa 12 Std werden 3 ml Wasser und dann unter größter Vorsicht 50%ige Natronlauge zugesetzt, bis die Mischung alkalisch reagiert. Bei Anwesenheit von Dehydroabietinsäure erscheint eine blauviolette Farbe, die lange beständig ist. Sie tritt nur mit Natronlauge und nicht mit anderen Alkalien ein und nur dann, wenn die Neutralisation in der Hitze erfolgt. Die Färbung ist spezifisch für Dehydroabietinsäure, wie der Vergleich mit zahlreichen anderen Harzkomponenten zeigt. Da die Dehydroabietinsäure bei 240° C aus der Abietinsäure entsteht, gibt ihre Anwesenheit in technischen Harzen einen Hinweis auf ihre Vorbehandlung. Durch Kombination dieser neuen Reaktion mit der Storch-Morawski-Reaktion und der Dien-Titration erhält man einen klaren Einblick in die Zusammensetzung von Harzen. H. Haas.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 691 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 587 (1949).